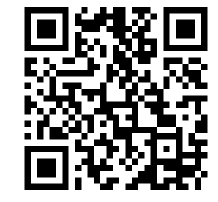



Stanford University Libraries
3 6105 000 718 853







ZEITSCHRIFT FÜR
PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

FÜNFTER BAND
(Ausgegeben April-Juli 1921)

MIT REGISTER FÜR BAND 1 BIS 5

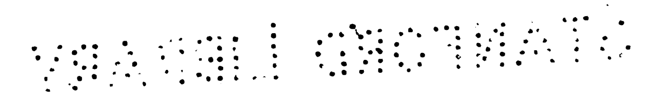
FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRAUNSCHWEIG

UND

JULIUS SPRINGER
BERLIN

1921





Inhalt.

Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der

Deutschen Physikalischen Gesellschaft

als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen"

5. Band, 1. Heft **1921**

Bemerkungen zur Feinstruktur der Röntgenspektren II.

Von **A. Sommerfeld.**

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1921.)

In dieser Zeitschrift hat Herr E. Hjalmar[1]) eine Reihe wichtiger Präzisionsmessungen in der K-Serie mitgeteilt, welche unter anderem zeigen, daß die Linien K_α und K_β bei den leichten Elementen mehrere schwache Begleiter haben. Es soll sich hier um die theoretische Deutung und Zusammenordnung der Begleiter von K_β handeln; über die Deutung der Begleiter von K_α kann ich nichts aussagen.

Die Auffassung des weichen Begleiters von K_β als intermediäres Dublett, d. h. als Anzeichen für die Mitwirkung der intermediären L-Schale bei der Emission von K_β, scheint gestützt zu werden durch Aufnahmen von Herrn H. Fricke[2]) über die Struktur der K-Grenze. Auch hier ist (bei einzelnen Elementen deutlich erkennbar) die Haupt-K-Grenze von einer schwächeren und weicheren Grenze begleitet, die auf den gleichen Ursprung, die doppelte Natur der L-Schale und ihre intermediäre Mitwirkung beim Absorptionsvorgang, zurückgeführt wird.

Die gegenwärtige Mitteilung schließt an eine vorangehende, unter der gleichen Überschrift veröffentlichte Note[3]) an.

1. Zusammenordnung der Begleiter von K_β. Die zu K_β benachbarten Linien bezeichnet Herr Hjalmar, nach wachsender Härte geordnet, wie in Tabelle 1, erste Zeile angegeben.

Tabelle 1.

Hjalmar	β_3	β'	β_1	β''	β_2
Wir	β'	—	β	β''	γ

1) ZS. f. Phys. 1, 439, 1920.
2) Phys. Rev. 16, 202, 1920.
3) ZS. f. Phys. 1, 135, 1920. Weiterhin zitiert als „I".

β_1 und β_2 sind identisch mit den sonst β und γ genannten Linien. Was β_3 und β' betrifft, so werde ich zeigen, daß die bei den niederen Elementen (Mg 12 bis S 16) gemessene Linie β_3 mit der bei den höheren Elementen (Ti 22 bis Cu 29) gemessenen Linie β' zusammengehört. Ich werde daher diese ganze Linienfolge unter der Bezeichnung β' zusammenfassen. Allerdings bleibt dann der bei Si gemessene und bei den Nachbarelementen beobachtete zu β sehr enge benachbarte Begleiter, den Hjalmar seinem β' der höheren Elemente zuordnet, bei uns zunächst unbenannt; er wird bei uns keine Rolle spielen und ist in der vorstehenden Zusammenstellung unserer Bezeichnungen, zweite Zeile der Tabelle 1, durch einen Strich angedeutet.

Die folgende Tabelle 2 enthält die Wellenlängendifferenzen $\Delta\lambda$ unserer Linien β', β'' gegen die Hauptlinie β in X-Einheiten (10^{-11} cm).

Tabelle 2.

		12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	19 K	20 Ca	22 Ti	23 Va	24 Cr	25 Mn	26 Fe	28 Ni
$\Delta\lambda . 10^{11} =$	$\beta'' - \beta$	—	—	—	—	—	- 3,5	- 3,7	- 3,4	—	—	—	—	—	—
	$\beta' - \beta$	113	85	54	35	28	—	—	—	6,3	5,6	4,9	4,5	3,5	1,5
		Hjalmar β_3										Siegbahn			

Das negative Vorzeichen bei $\beta'' - \beta$ besagt, daß β'' auf der harten Seite von β liegt. Während die für $\beta'' - \beta$ angegebenen Werte der $\Delta\lambda$ keinen Gang zeigen, nehmen die Wellenlängendifferenzen für $\beta' - \beta$ mit wachsendem Z systematisch ab; wenn auch der Sprung zwischen $\Delta\lambda = 28$ für S und $\Delta\lambda = 6{,}3$ für Ti reichlich groß ist, kann doch kaum ein Zweifel bestehen, daß die erste Hälfte unserer β' (der Hjalmarschen β_3 aus seiner Tabelle 23, S. 457) mit der zweiten Hälfte unserer β' (der Hjalmarschen β' aus seiner Tabelle 4 von S. 444) zusammengehört. Die letztere Reihe ist ergänzt durch die Messungen Siegbahns[1]) aus dem Jahre 1919, die sich in die Hjalmarschen Werte vorzüglich einordnen. Es ist sehr merkwürdig, daß die Messungen der β' gerade bei denjenigen Elementen ($Z = 17$ bis $Z = 20$) aussetzen, wo die Linie β'' auftritt.

Noch deutlicher tritt die Zusammengehörigkeit der beiden Hälften von β' in der „$\Delta\lambda$-Kurve" der folgenden Fig. 1 hervor. Hier ist $\Delta\lambda$ positiv nach unten aufgetragen in dem linkerhand abzulesenden Maßstabe. Die Abszissenachse der Z bedeutet gleichzeitig sozusagen den Ort der Linie β für sämtliche Elemente. β' liegt unter dieser Achse, β'' darüber. Die β'-Punkte rechts und links sind je durch eine Kurve

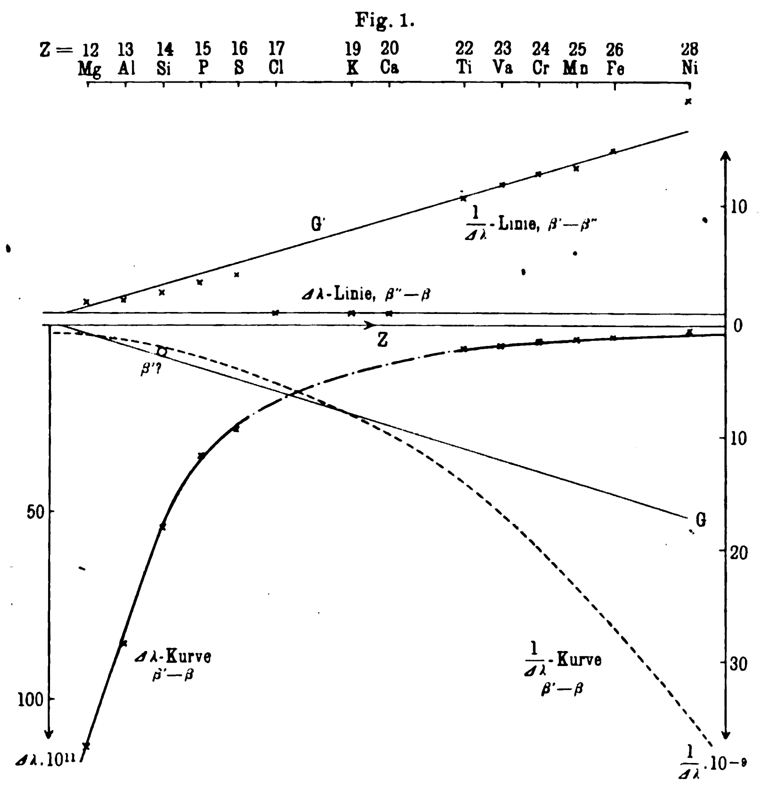
[1]) Ann. d. Phys. **59**, 69, 1919.

verbunden; der mutmaßliche Übergang zwischen beiden ist gestrichelt eingezeichnet.

Jedenfalls sieht man deutlich, daß der durch einen kleinen Kreis markierte, von Hjalmar als β' angenommene Meßwert bei Si nichts zu tun hat mit den Meßwerten für β' in der rechten Hälfte der Fig. 1 zwischen $Z = 22$ und $Z = 28$. Auf die sonstigen Linien der Fig. 1 gehen wir in Nr. 3 und 6 ein.

2. Die theoretische Bedeutung des weichen Begleiters β' von K_β. Die Existenz eines weichen Begleiters β' der Linie β

Fig. 1.



habe ich früher [1]) aus theoretischen Gründen vermutet. Er sollte sich wie der weiche Begleiter α' von α in der K-Serie aus der doppelten [2])

[1]) Münchener Ber. 1918, S. 372.

[2]) Allerdings gibt es außer den beiden „regulären" L-Grenzen L_1 und L_2 noch eine dritte härtere Absorptions- und Emissionsgrenze. Nach Messungen von G. Hertz (ZS. f. Phys. 3, 19, 1920) hängt aber diese dritte Grenze L_3 von der Ordnungszahl ganz anders ab als L_1, L_2. In der Diskussion zu dem Vortrage von Hertz in Nauheim (Phys. ZS. 21, 630, 1920) bemerkte ich bereits, daß meine

(zweiquantigen) Natur der L-Schale ergeben. Der allgemeine Gedanke, den ich auch in meinem Buch[1]) „Atombau und Spektrallinien“, 1. Aufl., S. 369; 2. Aufl., S. 366, dargestellt habe, ist folgender: Die K_β-Linie entsteht bei dem Übergang eines Elektrons aus dem M- in das K-Niveau. Die dazwischen liegende L-Schale behält ihre Elektronenzahl bei, ändert aber ihre Gestalt. Sie expandiert nämlich, weil sie von dem um ein Elektron verstärkten K-Ringe der Endkonfiguration stärker abgestoßen wird, als von dem K-Ringe der Anfangskonfiguration. Die L-Schale trägt also mittelbar ebenfalls zur Energiebilanz von K_β bei. Dieser Beitrag wird verschieden sein, je nachdem die L-Schale als L_1- oder L_2-Niveau („kreisförmig“ oder „ellipsenartig“) ausgebildet ist. Eine Art Atome, in denen das häufigere L_1-Niveau herrscht, geben die Hauptlinie β; die andere Art Atome mit dem selteneren L_2-Niveau geben eine benachbarte Linie β'.

Wir wollen zeigen, daß der hiernach zu vermutende Begleiter auf der weichen Seite der Hauptlinie liegt, und wollen seinen Abstand von dieser ermitteln. Ich habe die Rechnung früher auf Grund der speziellen Ringvorstellung geführt. Da diese Vorstellung inzwischen zugunsten der mindestens wahrscheinlicheren Kubenvorstellung erschüttert ist (sie wurde auch früher nur beispielsweise benutzt), so möchte ich hier zeigen, daß die Überlegung sich allgemein führen läßt, lediglich auf Grund der beobachtbaren Energieunterschiede der verschiedenen Niveaus. Diesem allgemeineren Standpunkte entspricht es, daß wir von der L- und M-Schale sprechen statt von einem L- und M-Ringe; die übliche Bezeichnung K-Ring möge aber beibehalten werden.

Als sicher kann gelten, daß die Energie eines Elektrons im L_1-Niveau näherungsweise, d. h. von Relativitätsgliedern abgesehen, proportional ist dem Quadrat der effektiven Kernladungszahl Z und umgekehrt proportional dem Quadrat der Quantenzahl 2. (Wir verstehen also hier unter Z zunächst nicht die Ordnungszahl selbst, sondern die abgeschirmte Ordnungszahl des Elementes und wollen erst zum Schluß den Abschirmungseffekt in den Formeln kenntlich

---

frühere Annahme eines Paares von „A-Grenzen“ fallen zu lassen sei und daß an ihre Stelle die „irreguläre“ Grenze L_3 trete. Was das Dublett der L-Emissionslinien ($v\ \varphi$) betrifft, so ist dieses nicht, wie ich früher annahm, auf die Differenz der „A-Grenzen“, sondern, wie ich mich zusammen mit Herrn G. Wentzel überzeugte und wie auch Herr Smekal mir mitteilte, auf einen Niveauunterschied in den M-Grenzen zurückzuführen. Das andere von mir früher vermutete A-Dublett zwischen den beiden nur sporadisch gemessenen L-Emissionslinien χ und ψ ist, wie Herr Smekal bemerkt (ZS. f. Phys. **4**, 33, 1921), als nicht real fallen zu lassen.

[1]) Weiterhin in folgender Abkürzung zitiert: „A. S.“ 1, S. 369; 2, S. 366.

machen.) Schreiben wir statt der Energie lieber die durch h dividierte Energie hin, die die Dimension einer Schwingungszahl hat und hier mit ν_1 bezeichnet werden möge, so können wir für das L_1-Niveau pro Elektron in erster Näherung setzen (R = Rydbergkonstante):

$$\frac{\nu_1}{R} = -\frac{Z^2}{2^2}.$$

Die L-Schale enthalte q Elektronen (man denke etwa an $q = 8$). Bei der Erzeugung von K_β ändert sich die Zahl q nicht, wohl aber die effektive Kernladungszahl Z. Wenn sie im Anfangszustande Z war, ist sie im Endzustande $Z - 1$ (ein Elektron mehr im K-Ring). Der Beitrag der L_1-Schale zur Emission von K_β ist daher, als Differenz von Anfangszustand und Endzustand gerechnet:

$$\frac{\delta \nu_1}{R} = q\,\frac{(Z-1)^2 - Z^2}{2^2}. \tag{1}$$

Der Expansion der L_1-Schale entspricht also, wie leicht verständlich, ein negativer Beitrag zur Energiebilanz von K_β; die L-Schale verbraucht bei ihrer Expansion Energie.

Beim L_2-Niveau müssen wir das unterscheidende Relativitätsglied berücksichtigen, dessen Form durch die Präzisionsmessungen an dem K- oder L-Dublett vieler Elemente auch empirisch sichergestellt ist; die dem L_1- und L_2-Niveau gemeinsamen Relativitätsglieder können hingegen fortbleiben. Wir bezeichnen die durch h dividierte Energie der L_2-Schale pro Elektron mit ν_2 und haben mit $\alpha = 2\pi e^2/ch$

$$\frac{\nu_2}{R} = -\frac{Z^2}{2^2} - \alpha^2\frac{Z^4}{2^4}.$$

Als Differenz von Anfangs- und Endzustand ergibt sich hieraus bei $q$facher Besetzung der L_2-Schale:

$$\frac{\delta \nu_2}{R} = q\left\{\frac{(Z-1)^2 - Z^2}{2^2} + \alpha^2\frac{(Z-1)^4 - Z^4}{2^4}\right\}. \tag{2}$$

Die L_2-Schale verbraucht hiernach mehr Energie als die L_1-Schale. Die der L_2-Schale entsprechende Linie (wir wollen sie β' nennen) hat also eine etwas kleinere Schwingungszahl als die der L_1-Schale entsprechende Linie β. Das heißt aber: β' liegt auf der weichen Seite von β.

Wir gehen zur Schwingungsdifferenz

$$\Delta\nu = \delta\nu_1 - \delta\nu_2$$

der Linien β und β' über. Aus (1) und (2) erhalten wir

$$\frac{\Delta\nu}{R} = -q\alpha^2\frac{(Z-1)^4 - Z^4}{2^4} = \frac{q\alpha^2}{2^2}(Z^3 + \cdots). \tag{3}$$

Dies ist identisch mit der Formel, die ich früher (l. c. Münch. Akad.) abgeleitet habe.

Aus der Schwingungsdifferenz $\Delta\nu$ der Linien β und β' berechnen wir die Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ der Linie β' gegen β

$$\Delta\lambda = -\frac{\Delta\nu}{\nu^2} \tag{4}$$

(ν ebenso wie $\Delta\nu$ gemessen gedacht als „Wellenzahl", in cm^{-1}). Wir setzen, da es uns hier nur auf die ungefähre Größe ankommt:

$$\nu = RZ^2 \tag{5}$$

und erhalten aus (3), (4) und (5):

$$\Delta\lambda = \frac{q\alpha^2}{4RZ}. \tag{6}$$

Allerdings ist hierbei die Gleichsetzung der effektiven Kernladungszahl Z in $\Delta\nu$ mit derjenigen in ν bedenklich. Im ersteren Falle hat die Abschirmungskonstante den Wert 3,5, wie neuerdings durch die Lunder Präzisionsmessungen des L-Dubletts gesichert ist, im letzteren Falle ist sie (nach der Moseleyschen Formel) etwa 1 für K_α und von ähnlicher Größe für K_β. Dazu kommt, daß wir in (5) einen Zahlenfaktor unterdrückt haben, der bei K_α gleich $^3/_4$ wäre, bei K_β etwa $^8/_9$, nämlich annähernd $1 - (^1/_3)^2$. Auch möge darauf hingewiesen werden, daß wir beim Übergang zu (6) die in (3) angedeuteten niederen Potenzen von Z vernachlässigt haben. Infolgedessen kann die Formel (6) nur die ungefähre Größe der fraglichen Wellenlängendifferenz und den Sinn ihrer Abhängigkeit von der Ordnungszahl darstellen. Indem wir schließlich Z ersetzen durch $Z - z$, also unter Z nunmehr die Ordnungszahl selbst, unter z eine passend zu wählende resultierende Abschirmungszahl verstehen, schreiben wir

$$\Delta\lambda = \frac{q}{4R}\,\frac{\alpha^2}{Z - z}, \tag{7a}$$

$$\frac{1}{\Delta\lambda} = \frac{4R}{q\alpha^2}(Z - z). \tag{7b}$$

Theoretisch etwas glatter geht die Rechnung, wenn man, wie ich das früher l. c. getan habe, die Schwingungsdifferenz $\Delta\nu_\beta$ in (3) vergleicht mit der Schwingungsdifferenz $\Delta\nu_\alpha$ der Linien α und α' der K-Serie. Letztere ist bei gleicher Bedeutung von Z wie in (3)

$$\Delta\nu_\alpha = \frac{\alpha^2}{2^4}Z^4 \tag{8}$$

und man erhält ohne Unterdrückung eines ungenau bekannten Zahlenfaktors

$$\frac{\Delta\nu_\beta}{\Delta\nu_\alpha} = \frac{4q}{Z}, \tag{9}$$

wo man schließlich für die in $\Delta\nu_\alpha$ und $\Delta\nu_\beta$ gleiche effektive Kernladungszahl Z deutlicher $Z - 3{,}5$ einsetzen wird. Da indessen die Beobachtungen unmittelbar den Wert von $\Delta\lambda$ liefern, wollen wir die weitere Betrachtung an die Gleichungen (7) anknüpfen.

3. Diskussion der Messungen des Dubletts $(\beta\beta')$. Die Gleichungen (7a) und (7b) zeigen nun unmittelbar: Im Dublett $(\beta\beta')$ nimmt $\Delta\lambda$ mit wachsendem Z ab, der reziproke Wert von $\Delta\lambda$ steigt mit Z linear an. Dieses Verhalten unterscheidet unser Dublett $(\beta\beta')$ in charakteristischer Weise von den sonst im Röntgengebiet vorkommenden Feinstrukturen, für die bekanntlich $\Delta\lambda$ im wesentlichen konstant, d. h. von Z unabhängig ist (vgl. etwa „A. S." 1, S. 196; 2, S. 193).

Das gänzlich verschiedene Verhalten unserer beiderlei Dublettarten in Abhängigkeit von Z entspricht ihrem gänzlich verschiedenen Ursprung: Im einen Falle Mitwirkung einer Zwischenschale von doppelter Ausbildungsmöglichkeit, im anderen Falle Wirkung des Höhenunterschiedes im Anfangs- oder Endniveau des Elektronensprunges. Im ersten Falle wollen wir von intermediären Dubletts sprechen, im letzteren Falle von regulären.

Der qualitative Inhalt von Gleichung (7a) wird bereits durch die $\Delta\lambda$-Kurve unserer Fig. 1, nämlich durch ihre mit wachsendem Z abnehmende Ordinate verdeutlicht. Um auch das Quantitative nachzuprüfen, haben wir unsere Kurve für $\frac{1}{\Delta\lambda}$ (untere Hälfte der Fig. 1 punktiert) hinzugezeichnet (der Maßstab ist an der Skala rechts abzulesen).

Diese Kurve ist allerdings keine Gerade, wie sie es nach Gl. (7b) sein sollte. Immerhin hat ihr Anstieg in dem anfänglichen, genauer gemessenen Teile durchschnittlich die theoretisch erwartete Größe. Um dies zu zeigen, haben wir eine Gerade G eingezeichnet, welche, für kleine Z an unsere $1/\Delta\lambda$-Kurve sich anschließend, die durch Gleichung (7b) gegebene Neigung gegen die Abszissenachse

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{4R}{q\alpha^2} = \frac{4 \cdot 1{,}1 \cdot 10^5}{8 \cdot 5{,}3 \cdot 10^{-5}} \cong 10^9 \tag{10}$$

besitzt (wobei wir also $q = 8$ genommen und für R und α^2 die bekannten Werte eingesetzt haben). Der Anstieg ist hiernach bei unserer empirischen Kurve und unserer theoretischen Geraden, zumal am Anfange, durchaus von der gleichen Größenordnung.

Auf den oberen Teil der Fig. 1 und die Bedeutung der dort gezeichneten Geraden G' werden wir in Nr. 6 zurückkommen.



Man kann einen allgemeinen Einwand gegen die Sicherheit unserer Deutung erheben: Die M-Schale wird bei den hier betrachteten niederen Ordnungszahlen singulär — sie beginnt bei Na und befindet sich zwischen Na und K im Aufbau, also in unvollständiger Ausbildung. Daher könnte es bedenklich scheinen, auf diesen singulären Spektralbereich grundsätzliche Folgerungen zu bauen. Demgegenüber ist zu betonen: Die M-Schale und ihr besonderer Ausbildungszustand geht in unsere Linienabstände nicht ein; sie beeinflußt zwar die absolute Größe der β-Frequenz, die bei abnehmender Besetzungszahl der M-Schale unregelmäßig verläuft, insbesondere in der Nähe von Na, wo die β-Emission ihre natürliche Grenze findet; sie beeinträchtigt aber nicht den regelmäßigen Gang der relativen Differenz $\beta - \beta'$, aus der sich der Beitrag der M-Schale heraushebt.

Hierin sehen wir den wesentlichen Vorzug unserer Feinstrukturbetrachtungen, die sich nur auf Niveauunterschiede ein und derselben Schale stützen, gegenüber denjenigen Schlüssen, die sich auf die Lage der Linien selbst, also auf das Zusammenwirken mehrerer Schalen beziehen.

Unser Dublett $(\beta\beta')$ spiegelt lediglich die Energiestufe $(L_1 L_2)$ in der L-Schale wider. Das L_2-Niveau hat Stensson[1]) bis herab zu Cl messend verfolgt, indem er hier die Linie α' (bei ihm α_2 genannt) nachwies. Wenn hiernach also das L_2-Niveau neben dem L_1-Niveau mindestens bis herab zu Cl vorhanden ist, so ist auch als notwendige Äußerung desselben die Existenz unseres Satelliten β' anzunehmen.

Außer Hjalmar hat auch de Broglie[2]) nach dem von uns geforderten weicheren Begleiter von K_β gesucht, und zwar bei Rh, $Z = 45$ und W, $Z = 74$. Er findet bei Anwendung hoher Dispersion in zweiter Ordnung schwache Linien im Abstande $\Delta\lambda = 0{,}6$ bzw. $\Delta\lambda = 0{,}7$ X-Einheiten. Natürlich ist es mißlich, bei so vereinzelten Messungen auf das allgemeine Gesetz zu schließen. Ich vermute aber, daß die de Broglieschen Linien nichts mit den Hjalmarschen zu tun haben, daß es sich nämlich bei ihnen nicht um ein intermediäres, sondern um ein reguläres Dublett handelt, das seinen Grund in einer Unterteilung des M-Niveaus hat. Dafür spricht schon die angenäherte Konstanz von $\Delta\lambda$ oder die damit zusammenhängende von de Broglie verifizierte Proportionalität von $\Delta\nu$ mit $(Z - 3{,}5)^4$.

---

[1]) ZS. f. Phys. **3**, 60, 1920.
[2]) C. R. **170**, 1245, 1920.



Das besondere Interesse, welches unserer Erklärung der β'-Linie zukommt, scheint mir in folgendem zu liegen: Wie ich wiederholt betont habe, darf man bei der Erklärung der Röntgenspektren (ebenso wie bei der der sichtbaren) nicht ein einzelnes Elektron herausgreifen, sondern muß die ganze Konfigurationsänderung des Atoms in Rechnung setzen. Bei der Erzeugung der K_β-Emission genügt es also nicht, den Elektronenübergang von dem M- in das K-Niveau zu betrachten, sondern es muß auch die Mitwirkung der L-Schale und ihre doppelte Natur berücksichtigt werden. Den Nachweis unseres $(\beta\beta')$-Dubletts sehen wir also als deutlichen Hinweis dafür an, daß die ganze Konfigurationsänderung des Atoms bei den spektralen Äußerungen mitwirkt. Zugleich kann man sagen, daß man auch von dieser Seite her einen tiefen Einblick in die inneren Atomvorgänge gewinnt. Man sieht die L-Schale sich expandieren, indem sie gegen die Veränderung im K-Ring reagiert, man schließt auf den Energieverbrauch dieser Expansion und seine verschiedenen Beträge bei der L_1- und L_2-Konstitution, und man besitzt in der Abhängigkeit des $(\beta\beta')$-Dubletts von der Ordnungszahl eine quantitative Kontrolle dieser Vorgänge.

4. Anzeichen für die intermediäre Mitwirkung der L-Schale in der Struktur der K-Absorptionskante. Dieselbe Erscheinung wie bei K_β müßte sich offenbar auch an anderen Stellen der Röntgenspektren zeigen, z. B. bei K_γ in Gestalt eines weicheren Begleiters γ', der in derselben Weise wie β' von der doppelten Natur der L-Schale herrühren würde. Ferner müßten bei den Linien L_γ und L_δ weichere Begleiter auftreten, die aus der dreifachen Natur der M-Schale sich erklären würden. Worauf wir aber hier die Aufmerksamkeit richten möchten, ist ein möglicher Einfluß der intermediären L-Schale auf die Struktur der K-Kante, ein Einfluß, nach dem schon Duane und Stenström[1]), wenn auch vergeblich, bei ihren Aufnahmen an Wolfram gesucht haben.

Bei der K-Absorption wird ein Elektron aus dem K-Ring an die Atomperipherie befördert. Die L-Schale kontrahiert dabei, weil im Endzustande die Kernladung um ein Elektron weniger abgeschirmt ist als im Anfangszustande. Die bei der Kontraktion der L-Schale frei werdende Energie unterstützt den Austritt des Elektrons und bestreitet einen Teil der Arbeit, die zur Ablösung des Elektrons aus dem K-Ringe nötig ist. Deshalb liegt die wirkliche K-Grenze, in Schwingungszahlen gerechnet, niedriger, als wenn die L-Schale an

[1]) Proc. Nat. Acad. Washington, August 1920, S. 482.

der Kontraktion gehindert wäre. Der Beitrag der L-Schale ist aber verschieden, je nachdem sie als L_1- oder L_2-Schale ausgebildet ist. Die L_2-Schale liefert bei ihrer Kontraktion mehr Energie als die L_1-Schale (ebenso wie sie in Nr. 2 mehr Energie bei ihrer Expansion verbrauchte). Die K-Grenze muß also wegen der intermediären Mitwirkung der L-Schale unterteilt sein in eine härtere und stärkere K-Grenze, welche der häufigeren L_1-Schale entspricht, und eine weichere und schwächere K'-Grenze, welche von Atomen herrührt, in denen das seltenere L_2-Niveau ausgebildet ist.

Wir können auch so sagen: Wie die K-Grenze merklich mit der Linie K_γ zusammenfällt, wird die von uns geforderte K'-Grenze merklich zusammenfallen mit der von uns im Eingang dieser Nummer geforderten Linie $K_{\gamma'}$. Der Unterschied der Grenzen K und K' ist dabei in Schwingungszahlen derselbe wie der Unterschied zwischen β und β' (oder zwischen γ und γ'). In Wellenlängen gerechnet, ist er nur ganz wenig kleiner, entsprechend der Formel

$$\varDelta \lambda_{K K'} = \varDelta \lambda_{\beta \beta'} \left(\frac{\lambda_K}{\lambda_\beta} \right)^2,$$

da ja λ_K nur um wenige Prozente kleiner ist als λ_β.

Der theoretische Verlauf der Absorption in der Nähe der K-Grenze wäre also der in Fig. 2a dargestellte: zuerst ein schwacher Anstieg bei K', dann im Abstande $(\beta \beta')$ der Hauptanstieg, welcher die eigentliche K-Grenze darstellt. In Wirklichkeit ist der Anstieg bei aller Steilheit doch kein ganz plötzlicher; außerdem ist er überlagert von der generellen Abnahme der Absorption bei zunehmender Härte. Das wirkliche Bild wird also besser durch Fig. 2b wiedergegeben werden. Der Abstand $(\beta' \beta)$ zwischen den Minima (oder den Maxima?) der Absorptionskurve bleibt dabei erhalten.

Nun hat H. Fricke[1] in Lund die K-Absorptionsgrenzen von Mg 12 bis Cr 24 sehr genau aufgenommen und photometriert. Die Schwärzungskurven für Va 23 und Cr 24 haben auf der weicheren Seite der K-Grenze genau den Charakter unserer Fig. 2b. Auch bei Ti 22 ist vor der Haupterhebung K ein Sattel in der Photometerkurve schwach angedeutet, der unserer Grenze K' entsprechen könnte. Bei Sc 21 aber fehlt jede Andeutung von K'. Ferner werden von Fricke die Photometerkurven von K 19, S 16, P 15, Mg 12 mitgeteilt. Bei diesen ist aber die Photometrierung nicht so weit nach der weichen Seite hin ausgedehnt, daß die K'-Grenze erscheinen könnte. Z. B. reicht die Photometrierung bei P und S nur bis etwa

[1]) Phys. Rev. **16**, 202, 1920.

$\Delta\lambda = 16$ bzw. 13 X-Einheiten über die K-Grenze nach der weichen Seite hinaus, während hier nach Tabelle 2 der Abstand $\beta\beta'$ gleich 35 bzw. 28 X-Einheiten ist. Von den acht Frickeschen Photometerkurven widerspricht also nur eine [1]) (Sc) unserer These der K'-Grenze, während zwei (Va und Cr) sie entschieden bestätigen.

Diese Bestätigung ist nicht nur qualitativer, sondern auch quantitativer Art, wie Tabelle 3 zeigt. Wir vergleichen hier die von

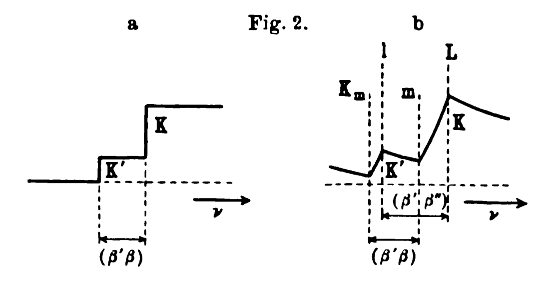


Fig. 2.

Fricke gemessenen Abstände (K_m, m) und (l, L), deren Bedeutung aus Fig. 2b hervorgeht, mit den von Hjalmar gemessenen Abständen (β', β), sämtlich in X-Einheiten:

Tabelle 3.

	Va	Cr
$K_m - m$ . .	5,3	4,0
$l - L$ . . .	12,3 — 3,5 = 8,8	9,8 — 2,6 = 7,2
$\beta'\beta$	5,6	4,9
$\beta'\beta''$	9,1	8,4

Dabei sind die Abstände $l - L$ aus den bei Fricke angegebenen Abständen $K_m - L$ und $K_m - l$ berechnet, wie die zweite Zeile der Tabelle andeutet. Man sieht: Die Abstände der photometrischen Minima K_m und m stimmen merkwürdig genau mit den Abständen der Linien β' und β überein. (Die Abstände der Maxima sind größer und stimmen etwa ebensogut mit den in der untersten Reihe stehenden Abständen $\beta'\beta''$ überein, vgl. hierzu Nr. 6.)

Außer auf der weichen Seite der K-Grenze zeigen die Frickeschen Aufnahmen sehr merkliche Schwärzungsschwankungen auf der harten Seite derselben. Für diese ist nicht unsere, sondern die Kosselsche Auffassung [2]) der Grenzstruktur zuständig, nach der bei

[1]) Oder soll man hier das Fehlen der K'-Grenze mit dem Fehlen der β'-Emission (vgl. Fig. 1) in Zusammenhang bringen? Dann würde auch bei Sc kein Widerspruch vorliegen.

[2]) ZS. f. Phys. 1, 120, 1920.

dem Absorptionsvorgang das K-Elektron außer auf die Atomperipherie auch auf eine der äußeren virtuellen Quantenbahnen befördert werden kann. Die diesen Bahnen entsprechenden Ablösungsarbeiten geben weitere Anstiege in der Absorptionskurve jenseits der K-Grenze; diesem Umstande wird man die härteren Minima und Maxima $M, N\ldots$ in den Frickeschen Kurven zuordnen. Die theoretisch nach Kossel zu erwartende Größenordnung ($\Delta\nu = R$) der aufeinanderfolgenden Maxima wird durch die Frickeschen Kurven ebenfalls im großen und ganzen bestätigt: Die Abstände $L—N$ liegen hier, in Schwingungszahlen gemessen, zwischen 0,8 R und 4 R.

Wir bemerken noch, daß in der Aufnahme von Ti solche härteren Absorptionsstufen fehlen und daß hier die Kurve mehr abgerundet verläuft, als bei den anderen Elementen. Damit dürfte es zusammenhängen, daß auch unsere K'-Stufe bei Ti (s. oben) zu einem undeutlichen Sattel abgerundet erschien.

Solche härteren „Absorptionslinien" sind außer in der K-Grenze auch in den L- und M-Grenzen zu erwarten und sind hier zuerst an den Stenströmschen Messungen der M- und den Hertzschen der L-Grenzen zutage getreten. Dagegen muß bei den L- und M-Grenzen das auf der weicheren Seite zu suchende Analogon zu unserer K'-Grenze fehlen, da hier die L-Schale nicht mehr intermediär wirksam ist. Es könnten sich nur bei den L-Grenzen Spuren der intermediären Mitwirkung der M-Grenzen, bei den M-Grenzen solche von den N-Grenzen her zeigen.

5. Theoretische Betrachtungen über den harten Begleiter β'' von K_β. Die Frage nach dem Ursprung der Linie β'' hängt eng zusammen mit dem Problem der Linie K_β und der Kombinationsdefekte. Da ich hierauf nicht eingehen möchte, bevor neue, von Herrn Siegbahn versprochene Messungen vorliegen, beschränke ich mich hier auf die Feststellung eines Zahlenzusammenhanges unter Hinweis auf Fig. 3, welche aus meiner früheren Arbeit „I", S. 137, ungeändert übernommen ist (und daher die in Anm. 2, S. 3 erwähnten Komplikationen der „irregulären Grenzen" nicht berücksichtigt).

Die Figur stellt K_β dar als Übergang $M_2 \longrightarrow K$ durch den ausgezogenen Pfeil. Dagegen hat Kossel[1]) bekanntlich, um den Kombinationsdefekten quantitativ Rechnung zu tragen, die These aufgestellt, K_β entspreche dem Übergang $M_3 \longrightarrow K$, der in der Figur punktiert eingezeichnet ist. Jedenfalls wird der härtere Begleiter β''

[1]) ZS. f. Phys. **1**, 131, 1920. Ganz dieselbe These ist fast gleichzeitig von Duane und Stenström, l. c. S. 486, vorgeschlagen.

von β dem nächst höheren Niveau zuzuschreiben sein. Nach Kossel würde also folgende Erklärung der Linien gelten:

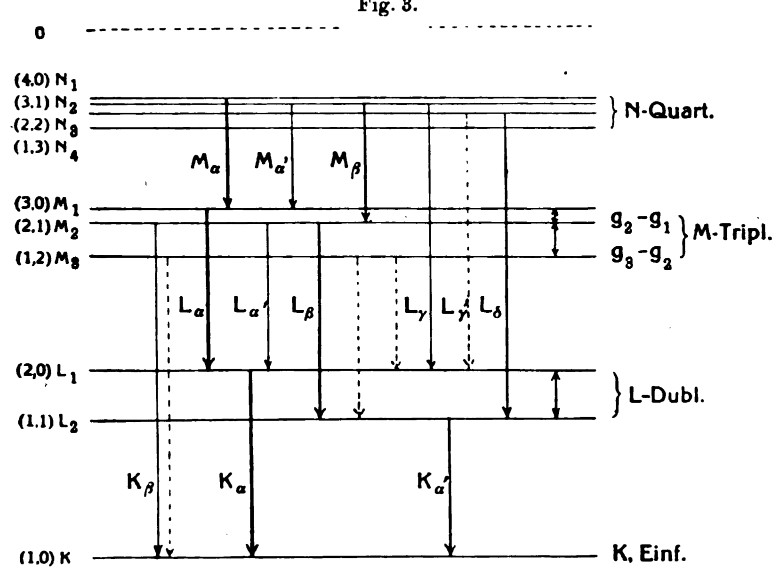
$$\beta = M_3 \longrightarrow K, \quad \beta'' = M_2 \longrightarrow K. \tag{11a}$$

Nach unserer Auffassung würde dagegen sein:

$$\beta = M_2 \longrightarrow K, \qquad \beta'' = M_1 \longrightarrow K. \tag{11b}$$

Wir zeigen nun, daß der Abstand $\beta\beta''$ tatsächlich zu der letzteren Deutung paßt, daß nämlich die Schwingungsdifferenz $\Delta\nu$ zwischen β'' und β gleich der Energiestufe $(M_1 M_2)$ ist. Nach Fig. 3 ergibt sich die Energiestufe $(M_1\ M_2)$ gleich der Schwingungsdifferenz der beiden

Fig. 3.



L-Linien α und α'. Nun ist die Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ dieser beiden Linien bekannt und in der ganzen Reihe der Elemente von $Z = 40$ bis $Z = 92$ nahezu konstant; sie beträgt bei $Z = 40$ etwa 0,7 Å, welcher Wert auf kleinere Z extrapoliert werden möge.

Wir wenden die Gleichung

$$\Delta\nu = -\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$$

einmal auf die Linien $\alpha\alpha'$ der L-Serie, daß andere Mal auf die Linien $\beta\beta''$ der K-Serie an und setzen nach unserer Hypothese (11b) die $\Delta\nu$ in beiden Fällen als gleich voraus. Dann ergibt sich für die Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ zwischen β und β''

$$\Delta\lambda = 0{,}7\left(\frac{\lambda_K}{\lambda_L}\right)^2 \text{Å}. \tag{12}$$

Hier ist uns λ_K, die Wellenlänge der Linie K_β oder $K_{\beta'}$, nach Hjalmar bekannt, λ_L, die Wellenlänge der Linie L_α oder $L_{\alpha'}$, ist aber für die uns interessierenden Elemente Cl, K, Ca zunächst unbekannt. Man kann sie auf zwei Wegen bestimmen: entweder durch lineare Extrapolation nach dem Moseleyschen $\sqrt{\nu}$-Gesetz (erste Zeile der Tabelle 4) oder aus der Kombination der von Hjalmar bzw. Siegbahn gemessenen Schwingungszahlen von K_β und K_α (zweite Zeile der Tabelle 4); man erhält:

Tabelle 4.

	Cl	K	Ca
Wellenlänge λ_L von L_α extrapol.	60,9	42,4	36,2 Å-Einh.
Wellenlänge λ_L von L_α kombin.	64,0	45,0	38,5 " "
Wellenlängendiff. $\Delta\lambda$ von $K_\beta - K_{\beta''}$ ber.	3,6	4,6	5,0 X- "
Wellenlängendiff. $\Delta\lambda$ von $K_\beta - K_{\beta''}$ beob.	3,5	3,7	3,4 " "

Der Unterschied der beiden ersten Reihen rührt von dem Kombinationsdefekt her, welcher in der zweiten Reihe vernachlässigt wurde; die obere Reihe ist daher die zuverlässigere. Man berechnet mit ihr und den Hjalmarschen Werten für K_β nach (12) die in der dritten Reihe aufgeführten Werte von $\Delta\lambda$. In der vierten Reihe stehen die zugehörigen Hjalmarschen Beobachtungen (vgl. auch Tabelle 2).

Die nach unserer These (11b) berechneten $\Delta\lambda$ stimmen also mit den beobachteten zum Teil sehr gut überein. Ich möchte hier nur auf diese Tatsache hinweisen; wie sie sich zu der Kosselschen Deutung von K_β verhält, die sich ja wegen der Erklärung der Kombinationsdefekte besonders empfiehlt, möchte ich dagegen hier nicht erörtern.

6. Andere Auffassung des intermediären Dubletts. Nach der letzten Nummer ist das Linienpaar $(\beta\beta'')$ als reguläres Dublett anzusehen, was auch durch den konstanten Wellenlängenabstand $\Delta\lambda$ in Tabelle 2 nahegelegt wird. Wir setzen es nun in Beziehung zu unserem intermediären Dublett $\beta\beta'$. Dabei zeigt sich: Messen wir den Wellenlängenabstand $\Delta\lambda$ nicht von der Hauptlinie β, sondern (nach einem freundlichen Vorschlage von Hrn. K. Herzfeld) von ihrem härteren Begleiter β'' aus, so erhalten wir für den reziproken Abstand $1/\Delta\lambda$ einen Verlauf, wie wir ihn theoretisch erwarteten: Die $1/\Delta\lambda$-Kurve wird ziemlich genau geradlinig und hat diejenige Neigung, die wir in Gl. (7b) berechneten. In Fig. 1 sind die $1/\Delta\lambda$-Werte, wie sie sich nunmehr aus Tabelle 2 ergeben, nach oben hin aufgetragen, um die Figur nicht zu verwirren. Sie

liegen recht genau auf der Geraden G', die ebenso wie die in der unteren Hälfte der Figur gezeichnete Gerade G unter der theoretischen Neigung [s. Gl. (10)] eingezeichnet ist. Als Abszissenachse, von der aus die $1/\Delta\lambda$-Werte abgetragen werden, dient jetzt die Lage der Linie β'', nicht wie früher die der Linie β. Freilich sind die β'' nur für wenige Elemente (Cl, K, Ca) beobachtet; da sie aber konstantes $\Delta\lambda$ gegen β aufweisen, hat es keine Schwierigkeit, sie zu extrapolieren.

Nach den vorstehenden Bemerkungen können wir geneigt sein, unseren Standpunkt zu wechseln und das wahre intermediäre Dublett, welches uns über die Expansion der L-Schalen bei der Emission unterrichten soll, nicht in dem Abstande $\beta'\beta$, sondern in $\beta'\beta''$ zu sehen. Wie verträgt sich nun dieser neue Standpunkt mit den Erfahrungen an der K-Grenze? Wir sahen in Tabelle 3, daß die Maxima der Absorption (l, L in Fig. 2b) etwa ebenso genau dem Abstande $(\beta'\beta'')$ wie die Minima (K_m, m) dem Abstande $(\beta'\beta)$ entsprechen. Nun läßt sich theoretisch offenbar nichts darüber sagen, ob wir die Anfänge (Minima) oder die Enden (Maxima) der betreffenden Absorptionsstufen miteinander und mit der Größe unseres intermediären Dubletts vergleichen sollen. Infolgedessen ist der neue Standpunkt ebenso wie der frühere mit den Erfahrungen an der K-Grenze verträglich.

Von unserem jetzigen Standpunkte aus würde die Hauptlinie β eines intermediären Begleiters β' entbehren, dieser vielmehr der Linie β'' zuzuordnen sein. Wir deuten dies schematisch an, indem wir unsere These (11) folgendermaßen durch Angabe der Beschaffenheit der intermediären L-Schale erweitern:

$$\left.\begin{array}{ll} \beta = M_2 \succ\!\!\!- L_1 \rightarrow K, & \beta'' = M_1 \succ\!\!\!- L_1 \rightarrow K, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, & \beta' = M_1 \succ\!\!\!- L_2 \rightarrow K. \end{array}\right\} \qquad (11\text{a})$$

Das will sagen: Wenn sich die M-Schale im Zustande M_2 befindet, kann die L-Schale nur „kreisförmig" als L_1-Schale ausgebildet sein. Die Ausbildung der letzteren als L_2-Schale („ellipsenförmig") verträgt sich scheinbar nicht mit dem Raumbedürfnis der M_2-Schale. Zu der β-Linie gibt es daher keinen zugeordneten weicheren Begleiter, der dem Übergange $M_2 \rightarrow K$ über die L_2-Schale hinweg entsprechen würde. Dies wird in unserem Schema (11a) durch die punktierte Linie angedeutet.

Dagegen verträgt sich, wie es scheint, die L_2-Schale mit der „kreisförmigen" Ausbildung der M-Schale als M_1-Niveau. Stammt also, wie wir in der vorigen Nummer zu zeigen



suchten, die β''-Linie aus dem M_1-Niveau, so verstehen wir, daß neben β'' ein zugehöriger Begleiter β' vorhanden ist, der sich von β'' nur durch die andere Ausbildung der intermediären L-Schale unterscheidet. Daß sich die beiden Linien $\beta' \beta''$ nach Ausweis der Tabelle 1 nicht bei demselben Elemente vorgefunden haben, wird durch unsere Auffassung nicht erklärt, widerspricht ihr aber auch, soviel ich sehe, nicht direkt. Man muß ja im Auge behalten, daß die Vorgänge, die wir der Emission von β' und β'' zuordneten, in jedem Falle, auch wenn sie bei demselben Elemente vorkämen, in verschiedenen Atomen (Atomen des L_1- oder L_2-Zustandes) stattfinden müßten.

Nachschrift bei der Korrektur. Die letzte Bemerkung steht im Widerspruch zu den neuesten Ergebnissen, die Herr Bohr in seinem Brief an die Nature vom 17. Februar d. J. angedeutet hat. Wie sich im übrigen das Vorstehende mit den neuen Gesichtspunkten Bohrs verträgt, läßt sich vorläufig nicht beurteilen.

Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome[1]).

Von L. Vegard.

Mit zwei Abbildungen und einer Tafel. (Eingegangen am 30. Dezember 1920.)

§ 1. Die Untersuchungen, deren Ergebnisse ich hier mitteilen will, bilden die Fortsetzung von Untersuchungen über die Konstitution der Mischkristalle, welche im Jahre 1916 angefangen wurden, und von welchen ich zusammen mit Herrn H. Schjelderup[2]) schon früher einige Ergebnisse veröffentlicht habe.

Bei diesen ersten Untersuchungen wandten wir die Braggsche Ionisationsmethode an, und sie beschränkten sich auf Mischkristalle von KCl und KBr.

Es zeigte sich, daß die Mischkristalle scharfe, nicht zusammengesetzte Reflexionsmaxima ergaben. Dies Resultat schließt zugleich die Möglichkeit aus, daß der Mischkristall durch Aufeinanderlagerung homogener Schichten gebildet wird, und wir müssen eine direkte Atomsubstitution annehmen. Es wurde auch untersucht, ob die Atomsubstitution eine regelmäßige oder eine ungeordnete sei.

Es wurde gezeigt, daß eine regelmäßige Substitution neue für den Mischkristall charakteristische Maxima geben müsse. Auf Grund bestimmter Annahmen über die Art dieser Regelmäßigkeit wurden die theoretisch möglichen neuen Maxima angegeben und für die Netzebene (111) experimentell gesucht. Es war aber nicht möglich, neue Maxima zu entdecken. Dies Ergebnis sprach entschieden zugunsten einer unregelmäßigen Substitution, obwohl wir nicht wagten, auf Grund dieses einzigen negativen Resultats den Schluß zu ziehen, daß neue Reflektionsmaxima überhaupt nicht auftreten könnten.

Da die Braggsche Methode gewisse Schwierigkeiten für die Auffindung möglicher neuen Maxima bietet, bin ich bei meinen weiteren Untersuchungen zu der Debye-Scherrerschen Pulvermethode übergegangen. Diese Methode hat den Vorteil, daß man die Herstellung größerer Kristalle vermeidet, und daß sie — wenigstens im Prinzip — alle möglichen Reflexionsmaxima innerhalb eines gewissen Ablenkungs-

[1]) Eine Übersicht über die Resultate dieser Abhandlung wurde in einem Vortrage auf dem Örstedkongreß zu Kopenhagen Anfang September 1920 gegeben. Eine ausführlichere Beschreibung der Ergebnisse wird in „Kristiania Videnskapsselskaps Skrifter" veröffentlicht werden.

[2]) L. Vegard und H. Schjelderup, Die Konstitution der Mischkristalle. Phys. ZS. 18, 93, 1917.



winkels automatisch auf dem Film gibt. Ohne irgend eine Annahme über die Art der Regelmäßigkeit zu machen, sollte man also nach dieser Methode das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein neuer Maxima feststellen können.

Verfahren und Ergebnisse.

§ 2. Als Strahlungsquelle wurde ein für den vorliegenden Zweck konstruiertes Röntgenrohr mit Kupferantikathode benutzt. Das Rohr wurde unter kontinuierlichem Durchströmen von Luft und kontinuierlichem Auspumpen betrieben. Ein Strahlenbündel mit kreisförmigem Querschnitt von 1,7 mm Durchmesser traf eine mit Kristallpulver gefüllte Papierhülle, welche im Zentrum der Zylinderkamera befestigt war. Der Durchmesser der Papierhülle betrug 1,5 mm. Gewöhnlich genügte eine Expositionszeit von 3 bis 4 Stunden, in einigen Fällen wurde die Zeit bis zu 10 Stunden gesteigert, um möglicherweise vorhandene schwache Linien zu entdecken.

Die Linien traten auf dem Film symmetrisch auf, und es wurde der Abstand ($2l$) zwischen zusammengehörigen Linien gemessen. Der Ablenkungswinkel (2φ) eines Maximums ist durch den Ausdruck $2\varphi = \frac{l-\varepsilon}{r}$ bestimmt; r ist der Abstand vom Film zum Zentrum der Pulverhülle und ε ist eine Korrektionsgröße, welche davon herrührt, daß die Strahlen nicht parallel verlaufen und die Pulverhülle nicht unendlich dünn ist. Anstatt die Korrektion ε aus einer theoretischen Formel zu berechnen, habe ich eine experimentelle Bestimmung vorgezogen, indem ich Aufnahmen von Kristallpulvern von bekanntem Raumgitter gemacht habe. In der Weise kann man ε als Funktion des Ablenkungswinkels und des Absorptionskoeffizienten des Kristallpulvers für die benutzte homogene Strahlung experimentell ermitteln.

§ 3. Bis jetzt sind Mischkristalle der folgenden Systeme untersucht worden:

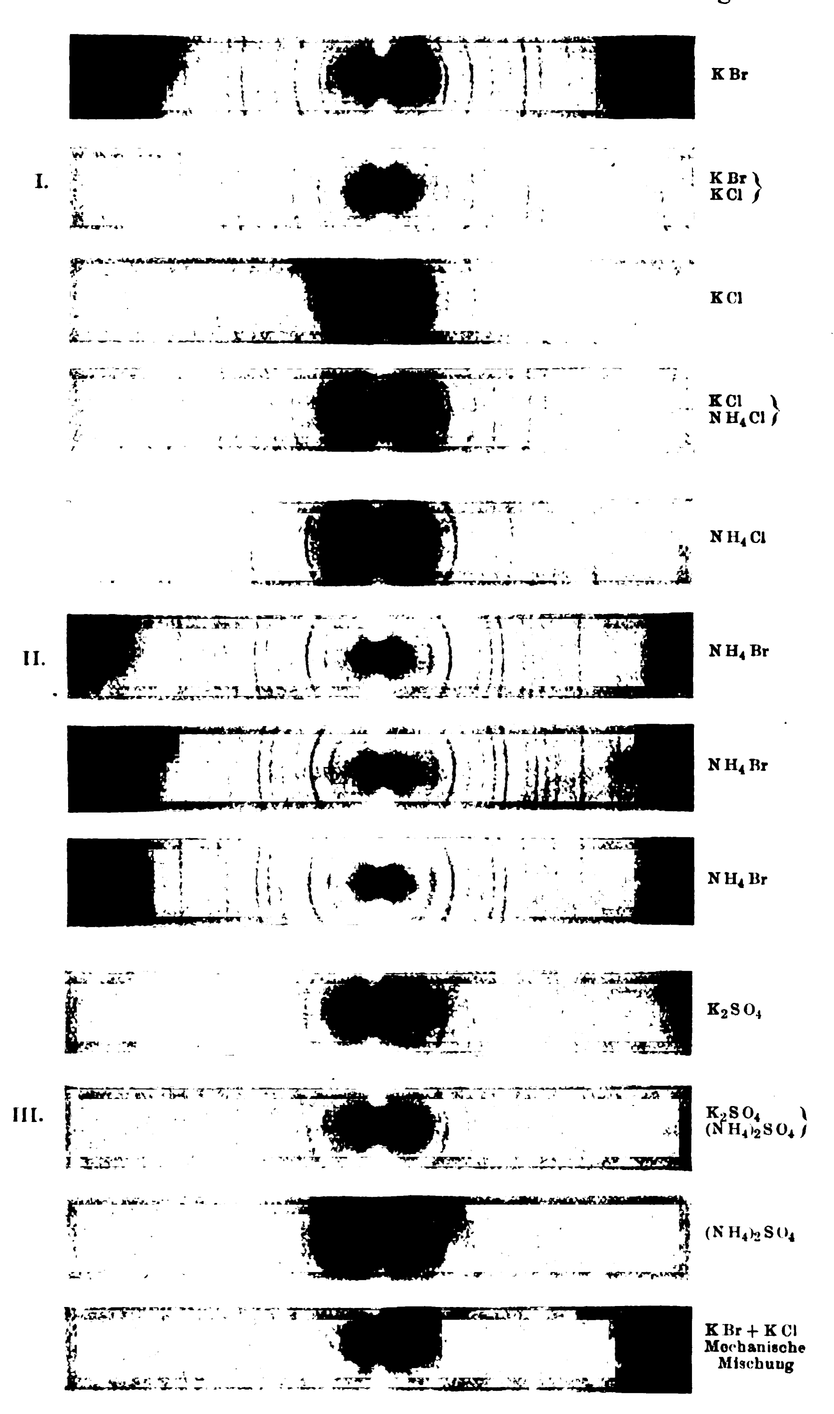
$$\left.\begin{array}{l} KCl-KBr \\ KCl-NH_4Cl \end{array}\right\} \text{kubisch,}$$

$$K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4 \quad \text{rhombisch.}$$

Mischkristalle bestimmter Zusammensetzung wurden mit Hilfe der von Fock[1]) gefundenen Kurven hergestellt.

Um die Reflexionsmaxima des Mischkristalles von demjenigen der beiden Komponenten möglichst weit zu entfernen, wäre es wünschenswert, Kristalle von gleicher Molzahl der beiden Komponenten zu haben. Dies wäre aber nur für das System KCl—KBr möglich.

[1]) A. Fock, ZS. f. Kristallogr. 28, Heft 4 u. 5, 1897.


K Br
I.
K Br
K Cl
K Cl
K Cl
N H₄ Cl
N H₄ Cl
II.
N H₄ Br
N H₄ Br
N H₄ Br
K₂ S O₄
III.
K₂ S O₄
(N H₄)₂ S O₄
(N H₄)₂ S O₄
K Br + K Cl
Mechanische
Mischung

Es wurden unter sonst gleichen Verhältnissen Aufnahmen von Mischkristallen und die reinen Komponenten gemacht. Abbildungen der Originalphotogramme sind in der Tafel gegeben.

Die Lage der Maxima läßt sich besser mit Hilfe der in Fig. 1 gegebenen graphischen Darstellung der Aufnahmen vergleichen. Die

Fig. 1.

graphische Darstellung gibt die eine Hälfte des Spektrums in vergrößertem Maßstabe. Die Abszissen bedeuten den auf dem Film direkt gemessenen Abstand. Linien gleicher Indices sind mit punktierten Linien verbunden, wodurch die Lageänderungen einer Linie deutlich hervortreten.

Die Tabelle 1 enthält die Größen $l - \varepsilon$ einiger der stärksten Linien größter Ablenkung für diejenigen kubischen Kristalle, die nach dem KCl-Typus reflektieren.

Tabelle 1.

Indices	KBr cm	KBr . KCl cm	KCl cm	80 Proz. KCl 20 „ NH_4Cl cm
600 420	4,255	4,389	4,529	4,472
620	4,557	4,702	4,854	4,802
622	4,847	5,019	5,199	5,132
444	5,157	5,358	5,566	schwach
840	5,497	5,684	5,919	5,824
642	5,810	6,057	6,326	6,230

Der Lagenunterschied der Linien gleicher Indices wächst ziemlich schnell mit dem Ablenkungswinkel. An dem Mischkristall KBr—KCl ist die größte Verschiebung in bezug auf die Linien der einen Komponente 2,7 mm; für KCl—NHCl beträgt sie etwa 0,9 mm. Die Verschiebung ist also größer als die Linienbreite. Trotzdem geben die Mischkristalle ebenso scharfe Linien wie die reinen Komponenten, und neue für die Mischkristalle charakteristische Maxima sind auf dem Film nicht zu beobachten. Zum Vergleich habe ich eine Aufnahme von einer mechanischen Mischung äquivalenter Mengen KCl und KBr gemacht, welche in der Tafel wiedergegeben ist. Für größere Ablenkungswinkel sind hier die Linien ganz vermischt [1]).

Die Kristalle K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ sind Vertreter von Substanzen, welche eine sehr bekannte isomorphe Gruppe bilden. Der untersuchte Mischkristall enthielt etwa 32 Molproz. $(NH_4)_2SO_4$. Wegen der geringeren Symmetrie bekommt man für diese Substanzen eine größere Zahl von Linien, die auch deshalb weniger kontrastreich auftreten müssen. Die Erniedrigung der Symmetrie hat eine ähnliche Wirkung wie die Vermischung mehrerer Kristallsorten. Es läßt sich jedoch eine Reihe entsprechender Linien ausmessen, und die Ergebnisse sind in Fig. 1 dargestellt.

Gerade wie bei dem kubischen System findet man, daß für größere Ablenkungswinkel die zusammengehörigen Linien der beiden Komponenten eine recht verschiedene Lage haben. Trotzdem gibt der Mischkristall Linien, welche eine Lage zwischen den entsprechenden Linien der beiden Komponenten besitzen. Neue Maxima waren nicht zu entdecken.

Die Pulvermethode hat also die früher unter Anwendung der Ionisationsmethode gewonnenen Ergebnisse und Schlüsse bestätigt und verallgemeinert. Es sieht so aus, als sei die unregelmäßige Atomsubstitution eine charakteristische Eigenschaft derjenigen Klasse von Substanzen, welche wir mit Recht Mischkristalle nennen können, oder man kann sagen, daß die Körper, welche wir *Mischkristalle nennen wollen, durch die unregelmäßige Atomsubstitution definiert sind.*

Die Volumänderungen, welche die unregelmäßige Atomsubstitution begleiten.

§ 4. Die Lagenänderung der Maxima entspricht einer Änderung des Molekularvolums, und man sieht ohne weiteres aus Fig. 1, daß

---

[1]) Über das Verhalten bei mechanischer Vermischung wird später ausführlicher berichtet werden.

die Ersetzung der Br- durch Cl-Atome eine Zusammenziehung des Gitters bewirkt. Wenn aber die K-Atome durch die NH_4-Gruppe ersetzt werden, dehnt sich das Gitter aus. Dies möchte zuerst etwas auffällig erscheinen, denn das Molekularvolumen von NH_4Cl ist ja kleiner als dasjenige von KCl. Dies erklärt sich aber einfach dadurch, daß im Mischkristall die NH_4-Gruppe in ein anderes Raumgitter eintritt als im reinen NH_4Cl.

Eine genaue Berechnung der Gitterkonstante ist durchgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

Kristall	Zahl der Moleküle im Elementarwürfel	a Å.-E.	Δa Å.-E.	V Å.-E.³	ΔV Å.-E.³
KBr	4	6,5968	0,1545	71,77	4,93
KBrKCl	4	6,4423	0,1520	66,84	4,61
KCl	4	6,2903	0,0573	62,23	1,71
80 Mol.-Proz. KCl / 20 „ NH_4Cl	4	6,3476	—	63,94	—
NH_4Cl (rein)	1	3,881	—	58,46	—
NH_4Br (rein)	1	4,070	—	67,42	—
NH_4Cl (flächenzentriert)	—	6,577	—	71,12	—

Die für das System KBr—KCl gefundene Seitenlänge (a) des Elementargitters erfüllt mit großer Genauigkeit die Gleichung der Additivität:

$$a_m = \frac{p - 100}{100} a_{KBr} + \frac{p}{100} a_{KCl},$$

wo p die Anzahl Molekularprozente KCl im Mischkristall bezeichnet. Welche Allgemeinheit und Strenge diesem Additivitätsgesetz zukommt, müssen weitere Untersuchungen ergeben. Auch die Molekularvolumina folgen annähernd diesem Additivitätsgesetz. Die angegebenen Zahlen aber deuten darauf hin, daß die linearen Dimensionen die Additivität am besten erfüllen.

Für das System KCl—NH_4Cl können wir die Additivität nicht direkt verifizieren. Wir können aber die Additivitätsgleichung benutzen, um die Größe des NH_4Cl-Gitters zu berechnen, indem wir uns denken würden, daß NH_4Cl in reinem Zustand in einem flächenzentrierten Gitter existieren könnte.

Die Ergebnisse der Rechnung sind in der letzten Spalte in Tabelle 2 gegeben.

Deutung des Additivitätsgesetzes.

§ 5. Das gefundene Additivitätsgesetz würde uns unmittelbar die Vorstellung vermitteln, daß jede Atomart einen für das Element charakteristischen Raum verlangt. Den einfachsten Ausdruck für die Raumfüllung eines Atoms bekommt man, wenn man mit Bragg den Atomen Kugelgestalt zuschreibt. Für die Konstitution der Mischkristalle sind dann die folgenden beiden Extremfälle zu betrachten.

1. Die einander ersetzenden Atome haben im Mischkristall denselben Atomdurchmesser wie in der reinen Substanz.

2. Die einander ersetzenden Atome besitzen im Mischkristall denselben Atomdurchmesser. Der Atomdurchmesser muß dann innerhalb gewisser Grenzen änderungsfähig sein.

Im ersten Falle konnten nicht alle Elementargitter dieselbe Größe besitzen, sondern mußten innerhalb gewisser Grenzen schwanken, oder die für den Mischkristall gefundene Seitenlänge des Elementargitters ist als ein Durchschnittswert zu betrachten. Mischkristalle würden dann eine gewisse „Mikrozerstörung" besitzen. Eine vorhandene „Mikrozerstörung" sollte einerseits eine mit wachsendem Ablenkungswinkel zunehmende Unschärfe der Linien verursachen. Andererseits würde die Intensität mit wachsender Ablenkung herabgesetzt werden. Schwanken die Atomzentren innerhalb eines Würfels mit Seitenlänge $b = \varepsilon_0 a$, so kann man mathematisch die folgende Formel für den Strukturfaktor S der Ebene $(h_1 h_2 h_3)$ herleiten:

$$S = S_0 \frac{\sin \pi h_1 \varepsilon_0}{\pi h_1 \varepsilon_0} \frac{\sin \pi h_2 \varepsilon_0}{\pi h_2 \varepsilon_0} \frac{\sin \pi h_3 \varepsilon_0}{\pi h_3 \varepsilon_0},$$

wo S_0 den Strukturfaktor des Mischkristalles ohne Mikrozerstörung bedeutet. Da die Mischkristalle wenigstens annähernd ebenso scharfe Linien wie die reinen Komponenten geben, und da auch kein merklicher Intensitätsabfall mit wachsendem Ablenkungswinkel zu beobachten ist, können wir schließen, daß die „Mikrozerstörung" recht gering sein wird, oder die einander ersetzenden Atome müssen sich im Mischkristall auf annähernd denselben Atomdurchmesser einstellen. Jedoch muß man mit der Möglichkeit einer „Mikrozerstörung" rechnen, welche besonders in der Nähe der Mischbarkeitsgrenze zum Vorschein kommen kann. In der vollständigeren Abhandlung (Vid. Selsk. Skr. Kristiania) wird das Problem der „Mikrozerstörung" ausführlicher behandelt werden.

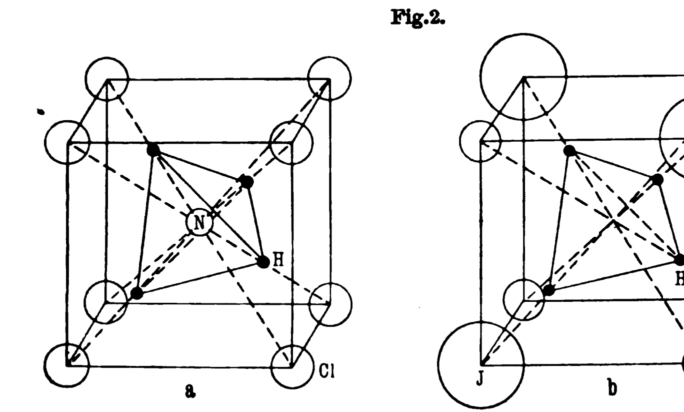
Das Raumgitter von NH_4Cl und NH_4Br.

§ 6. Wie aus der Tafel und dem Diagramm (Fig. 1) ersichtlich ist, gibt reines NH_4Cl ein vom Kochsalztypus recht verschiedenes Spektrum.

Der untersuchte Mischkristall mit 20 Proz. NH_4Cl schließt sich dem reinen KCl an, die NH_4-Gruppe ist also als Bestandteil des Mischkristalles in einem Gitter des Kochsalztypus eingelagert.

Für das Gitter des reinen Chlorammoniums findet man die in Fig. 2a angegebene einfache Anordnung. Ein einfaches kubisches

Fig. 2.



Cl-Gitter ist durch ein ähnliches N-Gitter zentriert. Aus Symmetriegründen müssen die H-Atome auf den Würfeldiagonalen liegen. Daß

Tabelle 3.

Indices	ν	sin φ beobachtet	sin φ berechnet	Intensität beobachtet	Intensität νs^2
100	6	0,199	0,199	m (st)	0,6 . 10^3
110	12	0,281	0,282	st	6,91
111	8	schwach	0,345	s	0,80
200	6	0,397	0,398	m	3,46
210	24	0,441	0,445	m	2,4
211	24	0,485	0,488	st	13,8
220	12	0,560	0,563	m (st)	6,9
221	24	0,594	0,597	m	2,4
300	6				0,6
310	24	0,628	0,630	st	13,8
311	24	0,658	0,660	m (s)	2,6
222	8	0,687	0,690	m (s)	4,6
320	24	0,715	0,718	m (s)	2,4
321	48	0,742	0,745	st	27,6
400	6	schwach	0,796	s	3,46
322	24	0,818	0,821	m	2,4
410	24				2,4
330	12	0,841	0,844	st	6,91
411	24				13,8
331	24	schwach	0,867	s	2,4
420	24	0,886	0,890	m (st)	13,8
421	48	0,909	0,912	m	4,8
332	24	0,929	0,933	st (m)	13,8

dies Gitter das richtige ist, sieht man sofort aus Tabelle 3, wo die beobachteten Lagen und Intensitäten der Maxima mit den berechneten Werten verglichen sind. Ich habe auch NH_4Br-Kristalle, und zwar unter verschiedenen Entstehungsbedingungen untersucht, und wie aus der Tafel und Fig. 1 ersichtlich ist, ergab sich in allen Fällen ein Raumgitter von demselben Typus wie das für NH_4Cl gefundene.

Für NH_4J habe ich früher ein flächenzentriertes Gitter des Kochsalztypus gefunden. Frühere Dichtebestimmungen deuten darauf hin, daß die Zwischensubstanz NH_4Br je nach den Entstehungsbedingungen bei gewöhnlicher Temperatur in beiden Gitterformen existieren kann.

Die Raumfüllung der NH_4-Gruppe.

§ 7. Schreibt man der NH_4-Gruppe Kugelgestalt zu, so läßt sich leicht bei Kenntnis des Radius des betreffenden Halogenatoms der Durchmesser der NH_4-Gruppe berechnen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4.

Kristall	Zahl der Moleküle im Elementarwürfel	a Å.-E.	$d_{Halogen}$ Å.-E.	d_{NH_4} Å.-E.
NH_4Cl (rein)	1	3,88	2,10	4,62
NH_4Br (rein)	1	4,07	2,38	4,67
NH_4Cl (flächenzentriert)	4	6,58	—	4,48
NH_4J „	4	7,301	2,80	4,50
				$d_K = 4,15$

Wir sehen, daß, obwohl der Chlorammoniumtypus das kleinste Molekularvolumen veranlaßt, doch die NH_4-Gruppe in diesem Gitter einen größeren Raum einnimmt als in dem flächenzentrierten Typus.

Wir bemerken auch, daß in der flächenzentrierten Form NH_4Cl und NH_4J ungefähr denselben d_{NH_4}-Wert geben. Da die Größe des NH_4Cl-Gitters mit Hilfe des Additivitätsgesetzes berechnet ist, so zeigt die Übereinstimmung der d_{NH_4}-Werte, daß auch für das System $KCl—NH_4Cl$ die Additivität mit großer Genauigkeit gilt.

Der Durchmesser des Wasserstoffatoms.

§ 8. Aus dem einfachen NH_4Cl-Gitter läßt sich eindeutig der Durchmesser des Wasserstoffatoms bestimmen. Wenn man annimmt, daß das H-Atom einen annähernd konstanten Durchmesser besitzt, ist die Lage der Wasserstoffatome auch in dem flächenzentrierten Typus eindeutig bestimmt. (Die Anordnung ist in Fig. 2b gezeigt.)

Die für die beiden Gittertypen gefundenen Dimensionen des H-Atoms sind in Tabelle 5 gegeben.

Tabelle 5.

Durchmesser des H-Atoms Å.-E.	Berechnet aus:
1,66 1,68	NH_4Cl NH_4Br } Kristallgitter nach Fig. 2
1,58 1,62	NH_4J NH_4Cl } flächenzentriert

Es ist in dieser Verbindung von Interesse zu bemerken, daß die früher bestimmte Substanz $N(CH_3)_4J$ die folgenden Werte der C- und H-Durchmesser gibt:

$$d_C = 1{,}53 \text{ Å.-E.}, \quad d_H = 1{,}75 \text{ Å.-E.}$$

Der Wert von d_C stimmt genau mit dem für Diamant gefundenen, und auch der Wert von d_H, der für die Methylgruppe charakteristisch sein sollte, stimmt recht gut mit den früher gefundenen Werten überein.

Es ist dann zu erwarten, daß den gefundenen Dimensionen des C- und H-Atoms der Methylgruppe für sämtliche kristallinische organische Substanzen eine annähernde Geltung zukommt, und die Bestimmung des H-Durchmessers würde dann einen wichtigen Schritt zur Auffindung der Strukturen organischer kristallinischer Substanzen bezeichnen.

Atomradien und die Radien der äußeren Elektronenringe.

§ 9. In einigen früheren theoretischen Arbeiten über die Röntgenspektra und die Konstitution der Atome [1]) habe ich einen Versuch gemacht, die periodischen Eigenschaften der Elemente auf Grundlage bestimmter Vorstellungen über die Atomkonstitution herzuleiten.

Ich fand damals, daß die Variation der von Benedicks eingeführten Leitungskapazität eine solche typische Variation mit der Atomnummer zeigte, wie man sie vom theoretischen Gesichtspunkt aus hätte erwarten müssen. Ein Vergleich zwischen den Radien der äußeren Elektronenringe und der Lothar Meyerschen Atomvolumkurve gab in mehreren Beziehungen typische Übereinstimmung. Jedoch war ein ausgesprochener Unterschied vorhanden, wenn man die

[1]) Vgl. L. Vegard, On the X-Ray Spectra and the Constitution of the Atom. Phil. Mag. 37, 278, 1919.



Variationen des Atomvolums für die Elemente einer Gruppe betrachtete. Die Elemente einer Gruppe (z. B. von Li—Ne) sollten nach der Theorie dieselbe Quantenzahl besitzen und es sollte die Anzahl (q) der Elektronen in dem äußeren Ring von 1 bis 8 zunehmen. Die Radien sollten durch die Gleichnng

$$a = a_{\mathrm{H}} \frac{n^2}{q - S_q}$$

bestimmt sein, wo n die Quantenzahl und a_{H} der Radius der kreisförmigen Elektronenbahn in normalem Wasserstoff, und:

$$S_q = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^{i=q-1} \frac{1}{\sin i \frac{\pi}{q}}$$

ist. Innerhalb einer der kurzen Perioden nimmt a mit wachsender Elektronenzahl und Atomnummer ab.

Die Lothar Meyersche Kurve des Atomvolums hat einen ähnlichen Verlauf für die ersten Elemente einer Gruppe. Für die letzten Elemente dagegen nehmen die Atomvolumina mit steigender Atomnummer rasch zu. Der Grund dieser Zunahme am Ende jeder Gruppe ist wohl darin zu suchen, daß die Volumina dieser Elemente Zuständen, die mit demjenigen der ersten Elemente der Gruppe nicht vergleichbar sind, entsprechen.

Wenn man aber sämtliche Atomradien (oder Atomvolumina) aus dem kristallinischen Zustand berechnet, so bekommt man, wie Bragg gezeigt hat, eine von der Lothar Meyerschen recht verschiedene Kurve.

In der Tat findet Bragg für die Elemente innerhalb einer Gruppe annähernd dieselbe typische Variation, die wir vom theoretischen Gesichtspunkte aus für die Radien der äußeren Atomringe hergeleitet haben.

Christiania, Physikalisches Institut.

Notiz zur Frage des elektrischen Elementarquantums.

Von **Erich Schmid.**

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1921.)

Einige in der letzten Zeit über diesen Gegenstand erschienene Arbeiten [1]) und die Unmöglichkeit, gegenwärtig meine eigenen diesbezüglichen Untersuchungen fortzusetzen, veranlassen mich zu dieser Notiz. Es werden darin einige Tatsachen mitgeteilt, die sich bei einer Untersuchung der Brownschen Bewegung ultramikroskopischer Selenteilchen an einer Ehrenhaftschen Apparatur ergeben haben und die in der betreffenden Abhandlung [2]) nicht enthalten sind. Da die Untersuchung hauptsächlich zu dem Zweck unternommen worden war, die beiden Größenbestimmungsmethoden — Fallgesetz und Brownsche Bewegung — miteinander zu vergleichen, wurde auf die gemessenen Ladungen zunächst weniger Wert gelegt, und diese fehlen daher in der erwähnten Publikation. Es sollten eben zuerst noch die Resultate weitergeführter Untersuchungen zur Verfügung stehen. Nun bin ich aber der Meinung, daß in der so verwickelten Frage des elektrischen Elementarquantums auch der kleinste experimentelle Beitrag erwünscht sein muß.

Wenn man die Einsteinsche Formel der Brownschen Bewegung

$$B = \frac{N}{2RT}\overline{\lambda^2}$$

mit der Definitionsgleichung der Beweglichkeit

$$v = P.B$$

kombiniert und auf die Fallbewegung eines Teilchens im Schwerefeld bzw. seine Steigbewegung im der Schwere entgegengesetzt gerichteten elektrischen Feld anwendet, so erhält man folgende Beziehungen:

$$Nmg = \frac{2RT}{\overline{\lambda^2}} v_f, \tag{I}$$

$$Ne = \frac{2RT}{\overline{\lambda^2}E}(v_f + v_s). \tag{II}$$

Die beiden Produkte Nmg und Ne ergeben sich also direkt durch die Bestimmung von $\overline{\lambda^2}$. In der oben erwähnten Arbeit wurde nun der Vergleich zwischen den beiden Größenbestimmungsmethoden in der Weise durchgeführt, daß unter der Annahme der Gültigkeit eines

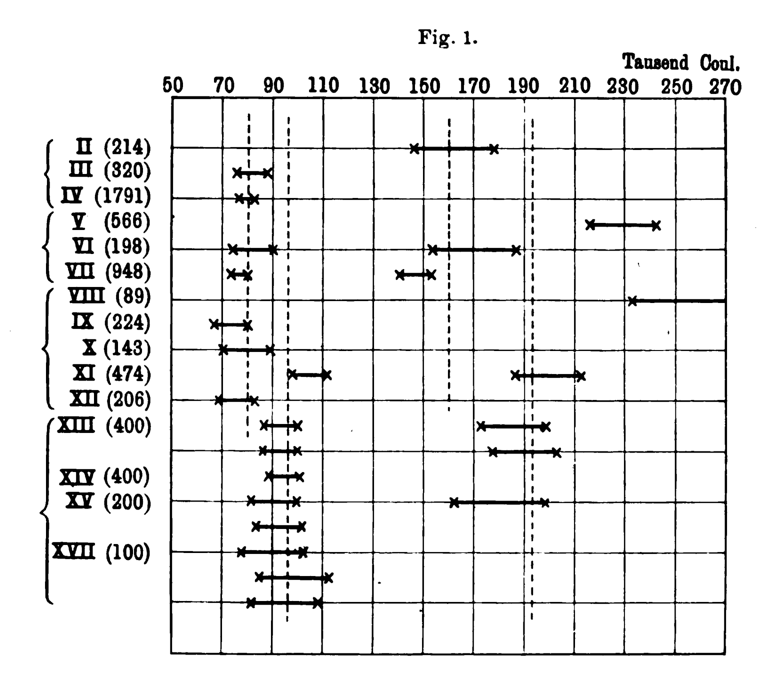
[1]) E. Radel, ZS. f. Phys. **3**, 63, 1919; R. Fürth, Ann. d. Phys. **63**, 521, 1919.

[2]) E. Schmid, Wien. Ber. **129** [2 a], 813, 1920.

Fallgesetzes (es wurde das Knudsen-Webersche hierzu herangezogen), welches mg bestimmt, aus (I) N berechnet wurde. Es ergab sich hierbei eine befriedigende Übereinstimmung mit den auf andere Weise bestimmten Werten dieser Größe. Ein Diagramm, welches zu jedem individuellen N-Wert den einfachen mittleren Fehler aufgetragen enthält, zeigte ein deutliches Maximum der Häufigkeit zwischen $57{,}5 \cdot 10^{22}$ und $62{,}5 \cdot 10^{22}$ und als Mittelwert aus über 9200 Einzelbeobachtungen ergab sich $N = 59{,}3 \cdot 10^{22}$.

Verfährt man nun in ganz analoger Weise mit den einzelnen sich ergebenden Werten von Ne, d. h. fertigt man ein Diagramm an und

Fig. 1.



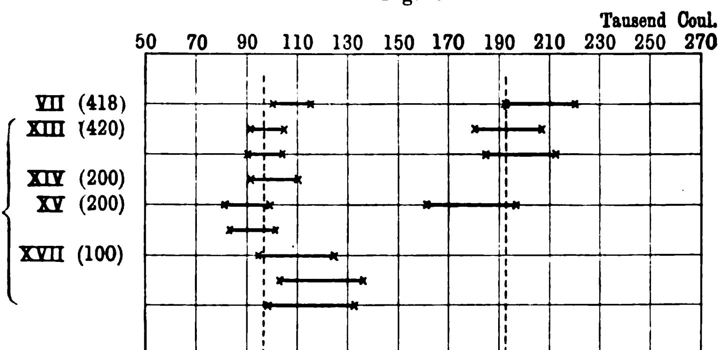
trägt zu jedem Ne den einfachen mittleren Fehler nach Schrödinger [1]) auf, so kommt man zu Fig. 1. Es sind darin die einzelnen Partikeln untereinander dargestellt, wobei in Klammern jeweils die Anzahl der Beobachtungen beigefügt ist, auf die sich die Berechnung von $\overline{\lambda^2}$ gründet [2]).

[1]) E. Schrödinger, Phys. ZS. 16, 289, 1915.

[2]) Bei der Bestimmung des Fehlerintervalls wurde lediglich der Fehler im λ^2 herangezogen, da der Fehler in den Geschwindigkeiten, zumindest bei den nicht ganz kleinen Teilchen, von einer niedrigeren Größenordnung ist. Völlig exakt würde man also zu etwas breiteren Intervallen kommen.

Die Figur zeigt nun die auffallende Tatsache, daß Ne zwar eine Konstante ist, aber anscheinend zwei verschiedene Werte besitzt. Die geschlungenen Klammern fassen jene Partikeln zusammen, die in demselben Kondensator gemessen wurden. Und da findet man, daß die Messungen in den ersten drei Kondensatoren ein Ne bei etwa 80 000 Coulomb ergeben, während aus den Messungen im vierten Kondensator ein Ne folgt, das mit dem elektrolytischen Wert dieser Größe in bester Übereinstimmung ist. In beiden Fällen treten auch die entsprechenden doppelt so großen Werte auf. Allerdings waren die Versuchsumstände in den ersten drei Kondensatoren einerseits und dem vierten andererseits etwas verschieden. Die ersten drei nämlich waren Ehrenhaftsche Kondensatoren von wiederholt beschriebener Bauart; der vierte hingegen hatte zur Messung der kleinsten Teilchen, nach dem Vorbild Fletchers, eine unterteilte obere Platte, um durch

Fig. 2.



passende Abänderung des elektrischen Feldes die Partikel immer wieder exakt in die Mitte ziehen zu können [1]). Die Messung vollzieht sich in so einem Kondensator weit sicherer, da eben jede Gefahr, das Teilchen zu verlieren, ausgeschaltet ist. Die mittlere Steigzeit wurde in diesem Kondensator nicht aus einer langen Steigserie gebildet wie in den drei anderen, sondern aus je 20 Zeiten berechnet, welche im zentralsten Teil gemessen wurden.

Fig. 2 enthält die aus den Verschiebungsquadraten in horizontaler Richtung berechneten Werte von Ne in gleicher Weise dargestellt, wie Fig. 1 die aus λ^2 in der Vertikalen berechneten.

Mittelt man nun ohne Berücksichtigung der so deutlich ausgedrückten Verschiedenheit der beiden Ne-Gruppen in Fig. 1 über alle Messungen, so erhält man $\overline{Ne} = 86\,230$ Coulomb (mit einem mittleren

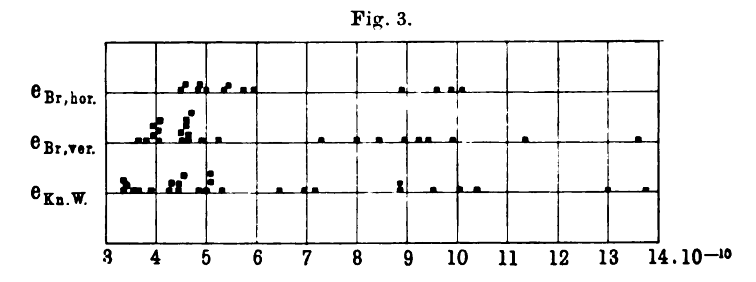
[1]) Nähere Angaben sind in der eingangs zitierten Arbeit enthalten.

Fehler 1,2 Proz.), während sich aus den Messungen bis einschließlich Partikel XII $\overline{Ne} = 81\,170$ Coulomb und aus den Partikeln XIII bis XVII $\overline{Ne} = 95\,950$ Coulomb (mit 2 Proz. mittlerem Fehler) ergibt.

Bildet man aus (I) die analogen Werte von N, so erhält man 5,93, 5,87 und $6{,}01 \cdot 10^{23}$, welche sich in bester Übereinstimmung untereinander befinden. Wenn auch daraus hervorzugehen scheint, daß eine mögliche Fehlerquelle bloß den elektrischen Teil betreffen kann, so ist dies leider vorläufig der einzige Anhaltspunkt für die so auffallende Erscheinung.

In Fig. 3 werden schließlich auch noch die aus einem Fallgesetz sich berechnenden Ladungen mitgeteilt. Die unterste Zeile enthält

Fig. 3.



die nach der Knudsen-Weberschen Formel für die Beweglichkeit berechneten Ladungen, während die beiden oberen Zeilen die aus der Brownschen Bewegung in der Vertikalen bzw. Horizontalen berechneten Ladungswerte enthalten (wobei für N der Wert $6{,}05 \cdot 10^{23}$ gewählt wurde). Diese Zeilen sind also nur eine Wiederholung der Fig. 1 und 2. e_{vert} zeigt außer einer Häufung bei etwa $9 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. zwei deutlich getrennte Häufungen bei 4 und 4,6. Bedeutend weniger ausgeprägt sind die Häufungen in der ersten Zeile. Es könnte daraus vielleicht der Schluß gezogen werden, daß die Dichte der Selenteilchen, welche in diese Berechnungsweise der Ladungen eingeht, keine absolut konstante Größe ist.

Wenn in der wiederholt zitierten Arbeit zusammenfassend darauf hingewiesen wurde, daß sich bei den Untersuchungen am Selen gute Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden zur Größenbestimmung ergeben hat, wie dies aus dem erhaltenen Wert für die Loschmidtsche Zahl hervorgeht, so mag dies dahin ergänzt werden, daß sich auch Ne als Konstante (wenn auch mit einem vorläufig ungeklärten Doppelwert) und in befriedigender Übereinstimmung mit dem elektrolytischen Wert ergeben hat.

Wien, 28. Januar 1921.



Kristallbildung durch gerichtete Dampfmoleküle.

Von **M. Volmer.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1921.)

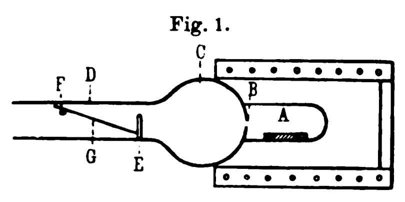
Die im folgenden beschriebenen Erscheinungen wurden zuerst beobachtet bei Versuchen über die Verdampfung von Kristallen. Diese Versuche wurden unternommen, um festzustellen, ob der Austritt der Bausteine aus dem Gitterverband in bezug auf seine Richtung gewissen Gesetzmäßigkeiten unterliegt, was zu vermuten ist, falls der Übergang Kristall-Gas direkt, d. h. ohne Vermittelung eines isotropen Zustandes stattfindet. Ein eindeutiges Resultat wurde dabei bisher nicht erhalten, und zwar liegt dies daran, daß störende Oberflächenschichten sowie Abscheidungsverzögerungen die Beobachtung des eigentlichen Vorganges störten.

Dagegen wurde bei den Versuchen eine Erscheinung beobachtet, die anscheinend das umgekehrte Phänomen darstellt, nämlich eine Vorzugsordnung der Kristalle nach der Richtung der sie aufbauenden Moleküle.

Es seien hier, ohne auf Einzelheiten einzugehen, zunächst einige entscheidende Versuche wiedergegeben.

Fig. 1 zeigt die benutzte Anordnung. In dem Rohrende *A* befinden sich etwa 10 g Cadmium. Durch die Öffnung der Blende *B* steht der Dampfraum *A* in Verbindung mit der kugelförmigen Erweiterung *C*, die in das Rohr *D* übergeht, das weiter zu einer Quecksilberdampfstrahlpumpe führt unter Zwischenschaltung eines Gefäßes zur Kondensation der Hg-Dämpfe.

Fig. 1.



Das Vakuum, das in wenigen Sekunden bei Benutzung einer zweistufigen Quecksilberdampfstrahlpumpe aus Quarz erreicht wurde, war bei den Versuchen entladungsfrei bei einer Funkenstrecke von 8 cm. In dem Rohr *D* wird durch die Glasstäbchen *E* und *F* eine Spiegelglasplatte gehalten, die unter einem Winkel von 10° zur Rohrachse geneigt ist. Diese Platte dient zum Auffangen der Cd-Atome, die aus dem Dampfraum *A* kommen, der auf 250 bis 350° erwärmt wird. Dazu diente ein elektrischer Ofen, der etwa bis zur Mitte der

kugeligen Erweiterung C reichte. Für das Gelingen des Experiments ist es wesentlich, daß die Vorderhälfte der Kugel C sowie die Wandungen des Rohres D vollständig mit Cd belegt sind. Unter diesen Umständen findet eine sofortige Verdichtung der auftreffenden Moleküle statt, was bei blanken Glaswänden durchaus nicht der Fall ist. Bei Beachtung dieser Maßregel hingegen werden alle mit stark seitlichen Richtungen austretenden Moleküle weitgehend abgefangen, so daß die Platte G in der Hauptsache von Molekülen getroffen wird, die aus dem Strahlenbündel stammen, welches direkt von der Blende ausgeht. Nach einiger Zeit zeigt die Platte G einen Beschlag von Cd, der ein dunkelgraues mattes Aussehen zeigt (Fig. 2). Auf der Platte hebt sich deutlich der Schlagschatten des Glasstäbchens E ab, der entweder nahezu frei von Cd ist, oder einen dünnen Cd-Belag von mattem Silberglanz aufweist, das von dem Bruchteil der noch vorhandenen diffusen Moleküle herrührt. Der von dem Molekülstrahl herrührende Beschlag hebt sich dunkel dagegen ab. Betrachtet man hingegen die Platte unter einem gewissen Winkel, so zeigt der Belag, der durch die Molekülstrahlen entstanden ist, einen sehr intensiven Reflex, gegen den der Belag des Schattens nunmehr dunkel erscheint. In Fig. 3 ist die gleiche Platte unter solcher Strahlenrichtung aufgenommen, daß die linke Seite gerade den Reflex gibt. Der Winkel, unter dem der Reflex auftritt, ist verschieden für die verschiedenen Plattenstellen, und zwar ist die Richtung der reflektierenden Einzelflächen nicht abhängig von der Richtung der Unterlage, dagegen ist der Winkel im Mittel konstant bezüglich der Richtung zum Molekülstrahl.

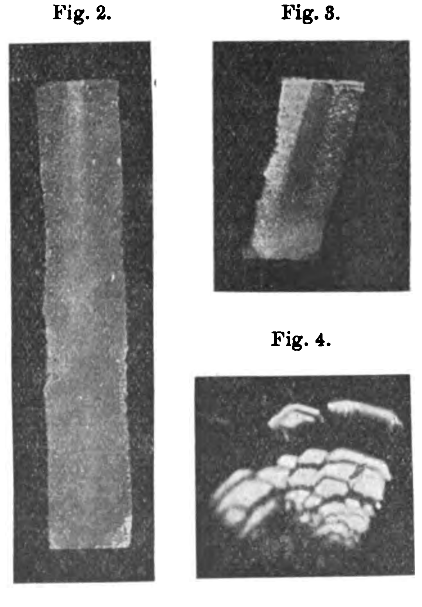


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die reflektierenden Elemente Kristallflächen sind, die innerhalb eines gewissen Spielraums gleichgerichtet sind. Nach Untersuchungen, die Prof. Gross auf meine Bitte unternahm, stammt der Reflex fast ausschließlich von (0001) Flächen des hexagonalen Cadmiums.

Fig. 4 zeigt die mikrophotographische Aufnahme einer Stelle der gleichen Platte, die die Kristallnatur der glänzenden Teilchen und die charakteristischen Winkel der hexagonalen Basis deutlich erkennen läßt. Das Lot der Kristallflächen liegt nahe an der Molekülstrahlrichtung und schwankt nach den vorläufigen Feststellungen zwischen 10 und 25° in der Einfallsebene der Moleküle und um + 20° bis — 20° senkrecht dazu. Doch sind diese Angaben gemacht vorbehaltlich der im Gang befindlichen genaueren Untersuchungen in Gemeinschaft mit Prof. Gross und sollen nur zur vorläufigen Orientierung dienen.

Außer diesem Reflex zeigen die Platten von der dem Strahl entgegengesetzten Seite noch einen zweiten, viel diffuseren und schwächeren Reflex, dessen Entstehung eine etwas umständliche Erklärung verlangt, auf die erst später eingegangen werden soll.

Der eventuelle Einwand, daß der Effekt nicht von der Richtung der ankommenden Moleküle, sondern nur durch die einseitige Stoffzufuhr bedingt sei, also eine Verwandtschaft mit dem Wachsen der Eisnadeln entgegen dem Wind und ähnlichen Erscheinungen besitze, ist bereits durch die oben angeführten Richtungsbeziehungen nahezu ausgeschlossen. Zur Sicherheit wurde noch der Versuch in der Weise abgeändert, daß durch einen Ansatz an der Rückseite des Rohres *A* ein Wasserstoffstrom von 2000 cm/sec Geschwindigkeit bei einem Druck von $^1/_{10}$ mm während der Destillation durch den Apparat ging. Das Plättchen zeigte in diesem Fall auch nicht die geringste Andeutung einer Kristallorientierung. Desgleichen erhält man keinen orientierten Kristallbelag und keinen Schlagschatten des Stäbchens, wenn die Kugel *C* und *D* nicht mit Cd belegt war, was daher rührt, daß unter diesen Umständen an den Wänden reflektierte Moleküle unter allen möglichen Einfallswinkeln auftreffen. Dann zeigt die Platte den allgemeinen matten Silberglanz, der sonst nur innerhalb des Schlagschattens auftritt und von ungeordneten Kristallen herrührt.

An Stelle des Cd läßt sich mit dem gleichen Erfolg zu den Versuchen Zn benutzen. Ferner wurden Versuche angestellt mit S, HgJ_2 und As, von denen nur bei den letztgenannten einige wenige orientierte Kristalle zu bemerken waren. Die Körper sind wegen der verschiedenen Modifikationen auch wesentlich ungeeigneter. S scheidet sich zunächst amorph ab, HgJ_2 in seiner gelben Modifikation, und zwar staubförmig, d. h. äußerst klein kristallin; Arsen erscheint mit Vorliebe zunächst in der gelben Modifikation.

Dagegen ist bei Cd und Zn die Erscheinung äußerst leicht zu erhalten; so z. B. genügt es, im hohen Vakuum die Metalle einfach



in einem Verbrennungsrohr zu verdampfen, dann lassen sich an dem erhaltenen Metallbeschlag, der sich an den Wänden absetzt, stets einzelne Partien finden, die mehr oder weniger die geordnete Kristallisation zeigen.

Beachtet man, daß die Kristallbildung nur ein besonderer Fall der Valenzbetätigung der Atome bzw. Moleküle ist, so erscheint die Vermutung naheliegend, daß ähnliche Richtungseinflüsse auch zwischen Kristallen und auftreffenden fremden, insbesondere chemisch reagierenden Molekülen sich finden lassen werden, deren Kenntnis für den Mechanismus der Bindungen ebenfalls von großem Interesse sein dürfte.

Hamburg, Chemisches Institut der Universität, 2. Febr. 1921.



Bemerkung über den Paramagnetismus von festen Körpern[1]).

Von **P. Ehrenfest.**

(Eingegangen am 12. Februar 1921.)

§ 1. Es soll gezeigt werden, daß man das Gesetz von Curie-Langevin für die Suszeptibilität fester paramagnetischer Körper auch auf Grund einer etwas anderen Annahme erhalten kann als derjenigen, die P. Weiss[2]), O. Stern[3]) und W. Lenz[4]) (siehe § 3) besprochen haben. Nämlich auf Grund der folgenden Annahme: In einem festen paramagnetischen Körper sind Elektronen anwesend, die auf bestimmten praktisch festorientierten Bahnen niedrigster Quantenzahl kreisen („Ruhebahnen"), und zwar mit der Besonderheit, daß — bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes — kein merklicher Energieunterschied besteht zwischen einem „Rechts"- und „Links"-Umlaufen in einer solchen Bahn. Nimmt man ferner an, daß bei Anwesenheit eines anderen Magnetfeldes H und einer gegebenen Temperatur T sich jeweils diejenige statistische Verteilung zwischen „Rechts"- und „Links"-Umläufen in den Ruhebahnen einstellt, die zu H und T paßt[5]), so ergibt sich in der Tat (siehe § 4) das Gesetz von Curie-Langevin, und zwar auch noch mit dem richtigen Zahlenfaktor 3 im Nenner, falls es sich um einen Kristall kubischer Symmetrie oder Pulver beliebiger Kristallstruktur handelt.

---

[1]) Aus den Versl. d. Ak. van Wetensch. te Amsterdam **19**, 1011, 1921.

[2]) C. R. **156**, 1674, 1913.

[3]) ZS. f. Phys. **1**, 147, 1920.

[4]) Phys. ZS. **21**, 613, 1920.

[5]) Wird die Elektronenbewegung durch keinerlei Quantenbedingungen beschränkt, und werden alle Freiheitsgrade der thermischen Statistik unterworfen, so muß sich der Körper amagnetisch verhalten. Siehe A. H. Lorentz, Vorträge über kinetische Theorie der Materie u. Elektrizität, S. 188 (Göttingen 1913; Teubner 1914); H. J. van Leeuwen, Vraagstukken uit de Electronentheorie vom het magnetisme, S. 54 [Dissertation, Leiden 1919 (Auszug erscheint demnächst in Journal de phys.)]. Die Theorie des Paramagnetismus von Langevin nimmt deshalb auch bekanntlich an, daß die Ampereströme, die die Elementarmagneten tragen, in ihren zyklischen Koordinaten der thermischen Statistik entzogen sind. Sobald aber — wie in unserem Falle — in die Statistik auch Quantenbedingungen eingreifen, besteht wieder die Möglichkeit paramagnetischen Verhaltens, auch wenn dabei kein einziger Freiheitsgrad der thermischen Statistik entzogen bleibt. Auf diesen Umstand machte mich gelegentlich einer mündlichen Diskussion (1919) N. Bohr aufmerksam.

§ 2. Die Theorie von Langevin erklärt, warum die paramagnetischen Gase und Lösungen dem Gesetz von Curie gehorchen; sie liefert hier unter Berücksichtigung der Kleinheit von

$$a = \frac{\mu H}{\varkappa T} \tag{1}$$

als Grenzgesetz die Curie-Langevinsche Beziehung:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3\varkappa T} \tag{2}$$

(χ = molare Suszeptibilität, N = Zahl von Avogadro, $\varkappa = \frac{R}{N}$ die Konstante von Boltzmann, μ = magnetisches Moment des einzelnen Moleküls). Die Erfahrung lehrt aber bekanntlich, daß diese Formel auch noch für einige feste paramagnetische Körper gültig bleibt. Insbesondere hat Kamerlingh Onnes für das Gadoliniumsulfat festgestellt, daß es bis zu den tiefsten untersuchten (Helium-) Temperaturen streng dem Gesetz von Curie folgt. Nach dem Gedankengang jener Ableitung wäre das nicht zu erwarten, denn sie beruht auf der Annahme, daß die Orientierung der Elementarmagnete ausschließlich beeinflußt wird

a) durch die Wärmebewegung,
b) durch den richtenden Einfluß des äußeren Magnetfeldes H.

Für feste (kristallinische) Körper aber wird man doch wohl annehmen müssen, daß die Orientierung der Elementarmagnete auch noch durch Kräfte anderer Art mitbeeinflußt wird.

§ 3. Aus den Bemerkungen von P. Weiss, O. Stern und W. Lenz geht hervor, daß man auch im Falle solcher, von der Kristallstruktur herrührender orientierender Kräfte die Beziehung von Curie-Langevin erhält, falls man nur annimmt: 1. Die potentielle Energie Φ dieser Kräfte, die die Achse eines Elementarmagnets parallel einer bestimmten Richtung R zu halten trachten, ist zentrisch symmetrisch, d. h. sie ist für irgend zwei entgegengesetzte Orientierungen des Elementarmagnetchens gleich groß. 2. Bei Veränderung der Temperatur oder des Magnetfeldes stellt sich jedesmal auch wirklich diejenige statistische Verteilung der Orientierungen ein, die nach Boltzmann zu diesem T, H und jenem zentrisch-symmetrischen Φ gehört, d. h. es unterbleibt nicht etwa das nötige Umklappen der Elementarmagnete („falsches Gleichgewicht").

§ 4. Betrachten wir nun einen festen Körper, der Elektronen enthält, deren „Schlafbahnen" den im § 1 genannten Forderungen genügen. Fasse eines der Elektronen ins Auge. Das magnetische



Moment seiner „Schlafbahn" betrage μ und dessen Projektion auf die Richtung des H-Feldes $\pm \mu \cos \vartheta_0$, je nachdem es „rechts"- oder „linksum" läuft[1]). In dem in Betracht kommenden Temperaturgebiet können wir davon absehen, daß das Elektron eventuell auch noch auf eine höherquantige Bahn springen kann. Die Zeiten aber, die es „rechts"- und „linksum" läuft, verhalten sich wie[2])

$$e^{a \cos \vartheta_0} : e^{-a \cos \vartheta_0} \qquad \left(a = \frac{\mu H}{\varkappa T}\right) \tag{3}$$

und das Zeitmittel der Projektion seines magnetischen Momentes auf die Richtung von H beträgt also:

$$\frac{\mu \cos \vartheta_0 \, e^{a \cos \vartheta_0} - \mu \cos \vartheta_0 \, e^{-a \cos \vartheta_0}}{e^{a \cos \vartheta_0} + e^{-a \cos \vartheta_0}} \cong \cos^2 \vartheta_0 \, \frac{\mu^2 H}{\varkappa T}, \tag{4}$$

da wegen der Kleinheit von a:

$$e^{\pm a \cos \vartheta_0} \cong 1 \pm a \cos \vartheta_0. \tag{5}$$

Die Suszeptibilität χ für N solcher Elektronen ist dann:

$$\chi = \frac{N \mu^2}{\varkappa T} \overline{\cos^2 \vartheta_0} \tag{6}$$

gemittelt über die Orientationen der Schlafbahnen dieser Elektronen. Für einen Kristall kubischer Symmetrie oder für Pulver beliebiger Kristallsymmetrie ist schließlich

$$\overline{\cos^2 \vartheta_0} = \frac{1}{3}, \tag{7}$$

womit Gleichung (2) abgeleitet ist.

§ 5. Bemerkungen. 1. Nach der hier skizzierten Auffassung wird die Röntgenreflexion eines Kristalls durch Magnetisierung nicht

---

[1]) Strenggenommen hängt auch μ selbst noch von der Orientierung der Bahn gegen das H-Feld ab; denn die Umlaufsgeschwindigkeit des Elektrons hängt davon noch ab. Denn bekanntlich hat nicht das mechanische Moment des Elektrons den konstanten Wert $h/2\pi$ (oder Multiplum davon), sondern die Summe davon und das (auf mechanisches Maß reduzierte) elektrokinetische Moment des Elektrons. Doch ist letzteres auch bei großem H noch sehr klein gegen ersteres. Deshalb vernachlässigen wir hier, ganz analog wie Langevin es in seiner grundlegenden Arbeit getan hat, den von dieser induktiven Wirkung herrührenden diamagnetischen Beitrag.

[2]) Im Exponenten von e muß diejenige Größe stehen, die während eines „Zusammenstoßes" konstant bleibt. Für ein Elektron, das in einem konstant gehaltenen H-Feld von einem „Rechts"- nach einem „Links"-Umlauf übergeht, ist das nicht die Summe aus mechanischer und elektrokinetischer Energie, sondern an Stelle der letzteren hat man eine Art „Funktion von Routh" zu nehmen. (Siehe Dissertation von H. J. van Leeuwen, Leiden 1919, S. 11, 18, 52—54.) Auf dieser Grundlage erhält man nach kurzer Rechnung unter der in der vorigen Fußnote erwähnten Vernachlässigung das Verhältnis (3).

beeinflußt. Arthur H. Compton und O. Rognley[1]) haben für die (ferromagnetischen) Kristalle von Magnetit durch eine sehr empfindliche Nullmethode in der Tat die Abwesenheit eines solchen Einflusses festgestellt.

2. Während in der Theorie von Langevin-Weiss die Rotationsbewegung der Elementarmagneten noch einen besonderen Beitrag zur kinetischen Energie der Wärmebewegung, also auch zur spezifischen Wärme liefert, fehlt bei unserer Annahme ein entsprechender Beitrag. Dies ist zunächst überraschend, weil die Struktur der Gleichung (2) auf Equipartition hinzuweisen scheint. Aber ein ganz analoges Verhalten wird man in allen Fällen haben, wo die tiefsten Quantenbewegungen, die überhaupt möglich sind, sehr kleine Energiedifferenz $\Delta\varepsilon$ gegeneinander besitzen (in unserem Falle $2\mu H\cos\vartheta_0$ bei Anwesenheit von H). Es gibt dann stets ein T-Gebiet, worin T einerseits klein genug ist, daß man von einem Vorkommen höherer Quantenbahnen absehen kann, und andererseits doch wieder groß genug, um $\varkappa T$ groß gegen $\Delta\varepsilon$ zu halten.

3. Obwohl der Übergang zwischen „Rechts“- und „Linksum“-laufen einen Energiebetrag verlangt, der klein gegen $\varkappa T$ ist, bedarf es doch vielleicht des Zusammentreffens besonderer Umstände, um die entsprechende Veränderung des Drehungsimpulses zustande zu bringen. Da es sich dabei um einen quantösen Prozeß handelt, dürfte es schwer sein, darüber quantitative Annahmen zu machen. Allgemein aber darf man erwarten, daß entsprechende Verzögerungen bei der Einstellung der Magnetisierung sich am ehesten für extrem tiefe Temperaturen und rasch wechselnde Felder bemerkbar machen müßten[2]). (Für optische Schwingungen ist bekanntlich $\chi = 0$.) Sie müßten sich z. B. in einer Art Hysteresiswärme zeigen, wenn man Gadoliniumsulfat bei Heliumtemperaturen periodisch ummagnetisiert.

Leiden, Physikalisches Institut.

---

[1]) Phys. Rev. **16**, 464, 1920.

[2]) Herr Lenz betonte in seinem Vortrage in Nauheim (l. c., S. 615) die Möglichkeit solcher Verzögerungen vom Standpunkt der Annahme des Umklappens der magnetischen Atome. Ich erlaube mir hier darauf zurückzukommen, weil Herr Kamerlingh Onnes mit mir schon Beginn Juli 1920 die Frage dieser Verzögerungen sowohl vom Standpunkt der Annahmen von Weiss (Umklappen der magnetischen Atome), als auch auf Grund der hier vorgelegten Annahme (Links-Rechts-Umlauf) diskutiert und die Möglichkeit ihrer experimentellen Prüfung erwogen hat.

Die thermische Analyse binärer und ternärer Legierungen.

Von **J. Würschmidt.**

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1921.)

1. Einleitung.

Bei der Untersuchung der Eigenschaften der Legierungen steht neben der eigentlichen Metallographie die thermische Analyse an erster Stelle, d. h. die Bestimmung der Erwärmungs- bzw. Abkühlungskurven, da sich aus ihr die für die Beschreibung des physikalischen und chemischen Verhaltens der Legierungen so außerordentlich wichtigen Zustandsdiagramme gewinnen lassen. Während die Zahl der nach dieser Methode untersuchten binären Legierungen sehr groß ist[1]), liegen für ternäre Legierungen bisher nur verhältnismäßig wenig Untersuchungen vor. Eingehender ist vor allem die ternäre Reihe Blei—Zinn—Wismut von Charpy[2]) untersucht worden, der für diese die Schmelzbarkeitsfläche konstruiert hat. Die Untersuchung ergab, daß entsprechend dem vielfach bei binären Legierungen beobachteten Auftreten eines Eutektikums auch bei drei Komponenten ein eutektisches Gemisch auftreten kann, und daß dieses in dem untersuchten Falle aus 32 Proz. Pb, 15,5 Proz. Sn und 52,5 Proz. Bi zusammengesetzt ist und bei 96° schmilzt. Das ternäre Eutektikum muß den tiefsten Schmelzpunkt aller Legierungen aus drei Komponenten haben; gleichwohl werden Legierungen mit noch tieferem Schmelzpunkt aus den gleichen drei Komponenten angegeben. Entweder stellt somit obige Zusammensetzung nicht das Eutektikum dar, oder die Bestimmung der Schmelzpunkte ist ziemlich ungenau.

Im folgenden sei eine Zusammenstellung der verschiedenen Werte für Zusammensetzung und Schmelzpunkt der Legierung Blei—Wismut—Zinn, die den tiefsten Schmelzpunkt besitzen soll, gegeben, die ich zum Teil Herrn cand. med. dent. Callisen verdanke; die leicht schmelzende Legierung aus diesen drei Komponenten wird bekanntlich gewöhnlich als das Rosesche Metall bezeichnet.

Man sieht, daß ziemlich beträchtliche Differenzen zwischen den verschiedenen Beobachtern bestehen, und daß die Frage, wie die

---

[1]) Vgl. hierzu z. B. B. Dessau, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Legierungen, Die Wissenschaft **33**, 1910.

[2]) G. Charpy, C. R. **126**, 1569 u. 1645, 1898 und G. Charpy, ZS. d. Ver. d. Ing. 1898, 1300.

Tabelle 1.

Autor	Zus.-Setzung Bi	Pb	Sn	S.-P.	Quelle
Rose	2	1	1	93	Müller-Stade, Zahnärztl. Lex. 1909.
"	2	1	1	93	Schönbeck, Chem. f. Zahn. 1911.
"	2	1	1	93,76	Strals. Mag. 7 2, 24.
"	2	1	1	93,75	Preiswerk, Zahnärztl. Techn. 1911.
"	2	1	1	93,75	Fenchel, Metallk. f. Zahn. 1911.
"	2	1	1	93,7	Ebert, Lehrb. d. Phys. 1912.
"	2	1	1	110	Wilda, Die Baustoffe des Maschinenbaues 1917.
"	8	8	8	95⁰	Scheff, Handb. f. d. Zahnheilk. 1909.
Prechtl	8	8	8	94,5	Jahr.-Ber. d. polyt. Inst. Wien 1819.
Rose	8	8	3	79(!)	Fenchel, a. a. O.
Newton-d'Arcet	8	5	3	94,5	Journ. d. phys. 9, 217.
"	8	5	3	95	Jung, Lehrb. d. zahnärztl. Techn. 1907.
"	8	5	3	96	Fenchel, a. a. O.
"	8	5	3	94,5	Parreidt, Handb. d. Zahnersatzkunde 1918.
"	8	5	3	100	Wilda, a. a. O.
Döbereiner ..	284	207	118	—	Schweiggers Journ. 1824.
Pouillet	4	1	1	94	Lehrb. d. Phys. 1843. 1. Bd.
Lichtenberg ..	3	5	2	91,6	Handb. d. Phys. 1906.
" ..	5	3	2	91 99–105	Wilda, a. a. O,
Melotte	8	3	5	—	Evans, A pract. treatise on art. crownbridge etc. 1918.
"	8	3	5	65(!)	Müller-Stade, a. a. O.
"	8	3	5	65(!)	Blessing, Das zahnärztl. Praktikum 1911.
"	8	3	5	65(!)	Parreidt, a. a. O.
"	8	3	5	65(!)	Herbst, Breviarium f. Metallurgie 1920.
Charpy	52,5	32	15,5	96	a. a. O.
Stereotyp.-Metall .	52	33	15	96	Wilda, a. a. O.
" .	50	35	15	100	" "
" .	56	22	22	100	" "
Wismutlot	3,3	2	1	96	" "
"	2,7	1,3	1	101	" "

Zusammensetzung des ternären Eutektikums Bi—Pb—Sn ist und wo sein Schmelzpunkt liegt, keinesfalls geklärt ist.

Aber auch für die binären Eutektika der drei Komponenten erwies sich die Frage als noch keinesfalls gelöst. So fanden z. B. Guthrie[1]) und Kapp[2]) folgende Werte:

Tabelle 2.

Komponenten	Eut. nach Guthrie	Eut. nach Kapp
Sn + Bi	46,6 Proz. Bi	56 Proz. Bi
Pb + Bi	55,6 " "	57 " Bi
Pb + Sn	—	66 " Sn

[1]) Phil. Mag. (5) 17, 462, 1884.

[2]) A. W. Kapp, Über vollständige Gefrierpunktskurven binärer Metalllegierungen, Diss. Königsb. 1901.

Nach einer ganz anderen Methode hat kürzlich K. Gilbert[1]) die Eutektika Bi + Sn und Pb + Sn bestimmt. Verf. hatte in früheren Arbeiten[2]) gezeigt, daß, wie bei reinen Metallen (z. B. Cd, Pb, Sn), so auch bei ihren Amalgamen, in der Nähe ihres Schmelzpunktes ein Maximum des Ausdehnungskoeffizienten auftritt; von den reinen Metallen zeigt das Bi beim Schmelzen ein abweichendes Verhalten, indem hier eine starke Kontraktion eintrat; das gleiche zeigte sich bei den Wismutamalgamen. Der „Schmelzpunkt" eines Amalgams ist nach der zuerst von E. Wiedemann[3]) aufgestellten, dann vielfach bestätigten und von W. Ostwald[4]) in Beziehung zu den Gesetzen der Gefrierpunktserniedrigung gesetzten Theorie die Temperatur, bei der die gänzliche Auflösung der im Überschuß vorhandenen Komponente stattfindet. Jede Legierung zweier im flüssigen Zustande vollkommen, im festen Zustande nicht mischbarer Komponenten zeigt so bekanntlich zwei „Schmelzpunkte", einen festen, nämlich den Schmelzpunkt des Eutektikums[5]) und einen beweglichen, der je nach der größeren oder kleineren Menge der im Überschuß vorhandenen Komponente A näher dem Schmelzpunkt von A oder dem Eutektikum liegt.

Gilbert bestimmte nach der von E. Wiedemann angegebenen und von mir vervollkommneten dilatometrischen Methode die mittleren Ausdehnungskoeffizienten von verschiedenen PbSn-Legierungen, und zeigte, daß hier jeweils zwei Maxima für den Ausdehnungskoeffizienten auftreten, die den obigen beiden Schmelzpunkten entsprechen. Nur bei einer Legierung, nämlich derjenigen, die der chemischen Formel Pb_3Sn_7 entspricht, fällt das obere Maximum ganz fort, sie ist somit das Eutektikum.

Bei den weiterhin von Gilbert untersuchten BiSn-Legierungen ergab sich am Schmelzpunkt des Eutektikums stets ein Minimum des Ausdehnungskoeffizienten, dem zweiten Schmelzpunkt entspricht ein Minimum, wenn Bi im Überschuß, ein Maximum, wenn Sn im Überschuß vorhanden ist. Für die Legierung Bi_2Sn_3 tritt nur das erste Minimum auf, sie ist also die eutektische.

[1]) Die im phys. Inst. der Univ. Erlangen ausgeführte Arbeit wird demnächst als Dissertation für den Dr. med. dent. eingereicht werden und im Auszug in der ZS. für Metallk. erscheinen.

[2]) J. Würschmidt, Volumänd. an Amalgamen, Verh. d. D. Phys. Ges. 1912, 1913, 1914.

[3]) E. Wiedemann, Wied. Ann. **8**, 237, **20**, 228.

[4]) W. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie.

[5]) Auch er ist ein wenig von der Zusammensetzung abhängig und beim Eutektikum selbst am höchsten. Vgl. Kapp, a. a. O., und die von diesem erwähnten Beob. von Battelli und Martinetti.

Nach der gleichen Methode fand kürzlich Herr cand. med. dent. Callisen das Eutektikum von Pb und Bi der Zusammensetzung Pb_7Bi_6 entsprechend.

Um die von Gilbert und Callisen gefundenen binären Eutektika mit denen von Kapp und Guthrie zu vergleichen, werden in Tabelle 3 die Prozentgehalte der einen Komponente, auf Atomprozente berechnet, zusammengestellt, gleichzeitig sind die den Beobachtungen von Kapp und Guthrie angenähert entsprechenden chemischen Formeln für die Eutektika angegeben, ohne daß damit die Frage entschieden werden soll, ob dem Eutektikum eine einfache chemische Zusammensetzung entspricht oder nicht.

Tabelle 3.

Kapp	Sn_7Bi_5	58,3 A/0 Sn[1])	Kapp	Pb_3Bi_4	42,9 A/0 Pb
Guthrie	Sn_2Bi	66,7 A/0 Sn	Guthrie	Pb_4Bi_5	44,4 A/0 Pb
Gilbert	Sn_3Bi_2	60,0 A/0 Sn	Callisen	Pb_7Bi_6	53,8 A/0 Pb

Kapp	$PbSn_3$	25,0 A/0 Pb
Gilbert	Pb_3Sn_7	30,0 A/0 Pb

Über die weitere Untersuchung der ternären Legierungen nach der volumetrischen Methode wird Herr Callisen demnächst berichten.

Zweck der vorliegenden Untersuchung war es, die ternären Legierungen nach der Methode der thermischen Analyse genauer zu untersuchen und hieraus Schlüsse auf die Zusammensetzung des ternären Eutektikums Bi—Sn—Pb zu ziehen. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist es hierzu nicht nötig, eine vollständige Neubestimmung der Charpyschen Schmelzbarkeitsfläche vorzunehmen, sondern es genügt, von den ternären Legierungen ebenso wie von den binären die Erwärmungs- bzw. Abkühlungskurven aufzunehmen. Zuvor wird die binäre Legierungsreihe Bi—Sn untersucht und ihr Diagramm aufgenommen und hieraus das binäre Eutektikum Bi—Sn neu bestimmt.

2. Vorversuche und Versuchsanordnung.

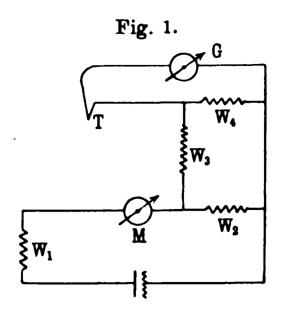
Bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung, bei der die zu untersuchende Substanz sich in einem Kupfergefäß befindet und koaxial zu diesem ein zweites zylindrisches Kupfergefäß Paraffinöl und das Thermometer enthält, kommt zwar bei einem reinen Metall der Haltepunkt deutlich zum Ausdruck, bei einer Legierung dagegen, bei der der „obere Schmelzpunkt“ nur durch eine Richtungsänderung der Abkühlungs- bzw. Erwärmungskurve angedeutet ist, muß die Menge der schmelzenden Substanz groß gewählt werden, damit diese Richtungsänderung deutlich zum Ausdruck kommt. Wurde z. B. eine Menge

[1]) A/0 bedeutet Atomprozente.



von 300 g Zinkamalgam von der Zusammensetzung $HgZn_4$ untersucht und die Temperaturen von Minute zu Minute bei Erwärmung mit dem Bunsenbrenner abgelesen, so ergab sich etwas oberhalb 332° eine gerade noch wahrnehmbare Richtungsänderung der Erwärmungskurve und ebenso bei der Abkühlung. In der Tat liegt der Schmelzpunkt, d. h. die Temperatur der beginnenden Kristallisation nach Puschin für ein Zn-Amalgam mit 20,4 $A/_0$ Zn bei 334°. Bei kleinerer Versuchsmenge kam die Richtungsänderung wegen der relativ großen Wärmekapazität von Thermometerkugel und Ölbad nicht mehr deutlich zum Ausdruck. Man verwendet deshalb zur Temperaturmessung zweckmäßig Thermoelement und Galvanometer und kann dann die Versuchsmenge bedeutend kleiner wählen. (In den folgenden Versuchen wurden Mengen zwischen 40 und 100 g untersucht.) Um einerseits die Temperaturmessung empfindlich genug zu machen, anderseits aber doch die Beobachtungen über ein die verfügbare Galvanometerskala mehrfach überschreitendes Intervall erstrecken zu können, kann man das Beobachtungsintervall in mehrere, z. B. drei, Intervalle teilen, die Galvanometerempfindlichkeit diesen kleineren Intervallen entsprechend wählen und, wenn bei der Erwärmung das erste Intervall durchlaufen ist, die zweite Lötstelle des Thermoelementes auf die der unteren Grenze des nächsten Intervalles entsprechende höhere Temperatur bringen. Um den Zeitverlust bei der Erwärmung dieser zweiten Lötstelle zu vermeiden, könnte man mehrere Thermoelemente mit entsprechend temperierten zweiten Lötstellen verwenden, doch wurde dadurch eine Reihe neuer Fehlerquellen eingeführt.

Fig. 1.



Deshalb wurde an Stelle dieser Methode eine Kompensationsmethode gewählt, indem nach der Messung im ersten Intervall der Thermostrom durch einen entgegengesetzt gerichteten, von einem Akkumulator gelieferten Strom kompensiert wurde, und ebenso wurde in den anderen Intervallen verfahren.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich: A ist der Akkumulator, W_1 ein Schieberrheostat bis 32 Ω, M ein Milliamperemeter von Keiser und Schmidt, mit Spiegelskala, geteilt in Milliampere, mit einem Meßbereich bis 200 mA, $W_2 = 1\,\Omega$, $W_3 = 200\,\Omega$, $W_4 = 20\,\Omega$, T das Thermoelement, G das Galvanometer, zu dem parallel ein Schieberrheostat W_5 geschaltet ist; dieser wurde so reguliert, daß einer Temperaturänderung von 1° eine Skalenverschiebung

des Galvanometers von drei (später auch von zwei) Skalenteilen entsprach. Ferner gab eine Änderung der Stromstärke im Hauptstromkreis um 1 mA eine Verschiebung der Galvanometerskala um 4,86 Skalenteile, so daß z. B. einem Kompensationsstrom von 84,7 mA eine Temperaturdifferenz von 137°, einem Strom von 146,4 mA eine Temperaturdifferenz von 237° gegen die auf Zimmertemperatur befindliche zweite Lötstelle entsprach. Damit konnte zugleich stets für eine beliebige Temperatur die Angabe des Thermoelementes kontrolliert werden.

Das Thermoelement bestand aus Eisen und Konstantan. Die zweite Lötstelle befand sich in einem Paraffinölbad, dessen Temperatur mit einem Thermometer gemessen wurde. Erwärmt wurde mit einem elektrischen Ofen [1]), dessen Heizstromstärke beliebig reguliert werden konnte. Die Legierung befand sich in einem kleinen Porzellantiegel, das Thermoelement in einem kleinen, in die Legierung gesteckten, unten zugeschmolzenen Glasröhrchen.

Zunächst wurde der Schmelzpunkt von reinem Zn bestimmt. Dieses wurde in dem Porzellantiegel geschmolzen und erstarren lassen, dann wurde der Tiegel in den Ofen gebracht und erwärmt. Das Galvanometer stand zwölf Minuten lang still auf einem Skalenwert, aus dem sich unter Berücksichtigung des Kompensationsstromes der Schmelzpunkt zu 419° ergab.

In gleicher Weise wurden die „oberen Schmelzpunkte" für verschiedene Zn- und Sn-Amalgame bestimmt, indem an der Erwärmungs- bzw. Abkühlungskurve die Richtungsänderung festgestellt wurde. Die gefundenen Werte, auf deren Mitteilung hier verzichtet sei, stimmen recht gut überein mit den von Puschin bestimmten Werten.

3. Versuche.

I. Die binären Legierungen Wismut—Zinn. Die Legierungen wurden nach Atomgewichtsprozenten hergestellt. Die abgewogenen Mengen wurden in dem Porzellantiegel über der Bunsenflamme geschmolzen und in das noch flüssige Gemisch das zur Aufnahme des Thermoelementes bestimmte Glasröhrchen axial eingesetzt; während dieses festgehalten wurde, erstarrte die Legierung und wurde dann, wenn sie Zimmertemperatur erreicht hatte, in den Ofen eingesetzt. Dann wurde der Versuch vorgenommen. Die folgenden Tabellen enthalten die Versuchsergebnisse für Bi, Bi_3Sn, Bi_4Sn_5 und $BiSn_3$, um für jeden Typ — reines Metall, Überschuß der

[1]) Die Beschreibung des Ofens vgl. J. Würschmidt, Verh. d. D. Phys. Ges. 1912.



Tabelle 4. Bi (100 Proz. Bi).

11	124	—	21	244	10	31	266	0
12	138	14	22	253	9	32	266	0
13	151	13	23	258	5	33	266	0
14	164	13	24	262	4	34	266	0
15	177	13	25	263	1	35	266	0
16	190	13	26	264	1	36	269	3
17	202	12	27	264	0	37	275	6
18	213	12	28	265	1	38	296	21
19	224	11	29	265	0	39	313	17
20	234	10	30	266	1	40	327	14

Tabelle 5. Bi_3Sn (75 Proz. Bi).

6	113,5	—	11	161	9	16	234	3
6,5	122,5	9	11,5	169,5	8,5	16,5	242	8
7	131	8,5	12	177	7,5	17	249,5	7,5
7,5	136,5	5,5	12,5	184,5	7,5	17,5	256	6,5
8	140	3,5	13	192	7,5	18	264	8
8,5	142,5	2,5	13,5	199,5	7,5	18,5	273	9
9	144,5	2	14	207	7,5	19	282,5	9,5
9,5	146,5	2	14,5	213,5	6,5	19,5	293	10,5
10	148,75	2,25	15	219,5	6	20	302	9
10,5	152	3,25	15,5	226	6,5	20,5	310	8

Tabelle 6. Bi_4Sn_5 (44,4 Proz. Bi).

8,5	115	—	14	146,5	1	17,5	214	12,5
9	122,5	7,5	14,5	147,5	1	18	225,5	11,5
9,5	130	7,5	15	149,5	2	18,5	237	11,5
9,75	133,75	—	15,25	154	—	19	247	10
10	135,5	5,5	15,5	160	10,5	19,5	256,5	9,5
10,5	138	2,5	15,75	166	—	20	266	9,5
11	140	2	16	174	14	20,5	274,75	8,75
11,5	141,25	1,25	16,25	180,5	—	21	283	8,25
12	142,5	1,25	16,5	188	14	21,5	291	8
12,5	143,5	1	16,75	194,5	—	22	298,5	7,5
13	144,5	1	17	201,5	12,5	22,5	306	7,5
13,5	145,5	1	17,25	208	—	23	313,5	7,5

Tabelle 7. $BiSn_3$ (25,0 Proz. Bi).

9,5	117	—	15	152	6	18,5	189,5	7,25
10	123,25	6,25	15,25	155	—	18,75	194,5	—
10,5	129,25	6	15,5	157,75	5,75	19	200,75	11,25
11	135,5	6,25	15,75	160,25	—	19,5	214	13,25
11,25	137	—	16	162,75	5	20	226	12
11,5	137,75	2,25	16,25	165,25	—	20,5	238	12
12	138,5	0,75	16,5	167,75	5	21	249,5	11,5
12,5	139	0,5	16,75	170	—	21,5	259,5	10
13	139,4	0,4	17	172	4,25	22	269	9,5
13,5	139,6	0,2	17,25	174,5	—	22,5	278	9
14	140,5	0,9	17,5	177	5	23	287	9
14,25	142,5	—	17,75	179,5	—	23,5	295,5	8,5
14,5	146	5,5	18	182,25	5,25	24	303,5	8
14,75	149	—	18,25	185,5	—			

einen und der anderen Komponente und nahezu eutektische Zusammensetzung — ein Beispiel zu geben; außerdem wurden noch die Legierungen Bi_6Sn, Bi_5Sn, $BiSn$, Bi_3Sn_2, Bi_2Sn, Bi_3Sn_2, $BiSn$, Bi_2Sn_3, $BiSn_2$, Bi_2Sn_5, $BiSn_4$, $BiSn_5$ untersucht. In den Tabellen sind in Spalte 1 die Zeiten in Minuten, in Spalte 2 die Temperaturen und in Spalte 3 die Temperaturzunahmen pro $^1/_2$ Minute angegeben.

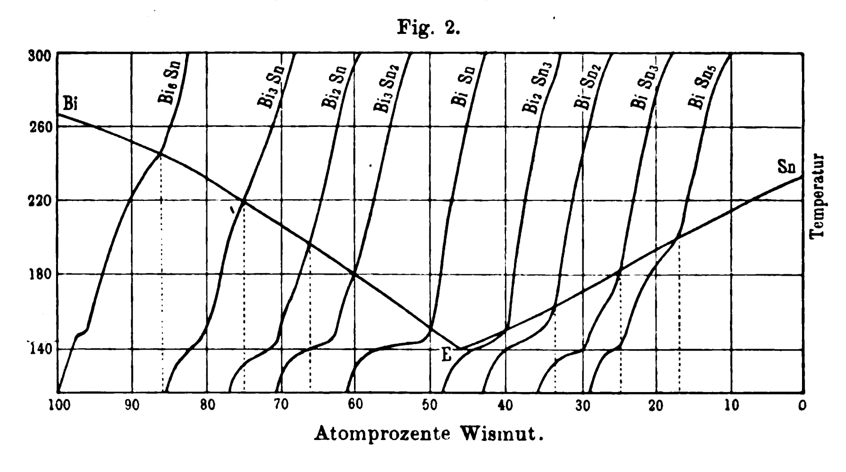
Abgesehen von den Versuchsreihen Bi_5Sn und Bi_4Sn treten bei allen Versuchsreihen die „oberen“ Schmelzpunkte deutlich durch das wieder einsetzende Wachsen der Temperaturzunahmen der letzten Spalte hervor; bei obigen beiden Reihen konnte er nicht genau festgestellt werden. Es ergeben sich folgende obere Schmelzpunkte:

Tabelle 8.

Bi	266	Bi_3Sn_2	184	Bi_2Sn_5	171
Bi_6Sn	251	BiSn	151	$BiSn_3$	182
Bi_3Sn	220	Bi_4Sn_5	—	$BiSn_4$	190
Bi_5Sn_2	208	Bi_2Sn_3	152	$BiSn_5$	201
Bi_2Sn	202	$BiSn_2$	163		

In Fig. 2 sind diese Schmelzpunkte als Funktionen des Prozentgehaltes an Wismut gezeichnet; sie liegen auf den Kurven *Bi E* und

Fig. 2.



Atomprozente Wismut.

Sn E, die nahezu gerade Linien sind und sich im Punkte *E* schneiden; gleichzeitig sind in der Figur die Erwärmungskurven einer Anzahl der oben untersuchten Legierungen eingezeichnet, an denen besonders der dem Eutektikum entsprechende Haltepunkt deutlich hervortritt. Der Schmelzpunkt des Eutektikums liegt etwas oberhalb 140°. Damit gut übereinstimmend, schneiden sich die beiden Kurven *Bi E* und *Sn E*

bei etwa 140°. Demnach ist die Zusammensetzung des Eutektikums 46 Atomprozente Wismut und 54 Atomprozente Zinn; dieser Wert stimmt gut mit dem von Kapp gefundenen (s. Tab. 3) überein.

II. Die ternären Legierungen Blei—Wismut—Zinn. Das Verhalten der ternären Legierungen Blei—Wismut—Zinn wurde bisher am eingehendsten von Charpy[1]) untersucht, der für dieses System die Schmelzbarkeitsfläche aufstellte, die er aus der Bestimmung der „oberen Schmelzpunkte" erhielt. An Stelle dieser Art der Darstellung führte er auch die bequemere in dem bekannten gleichseitigen Dreieck ein[2]), in dem die drei Linien monovarianten Gleichgewichtes zwischen einer Schmelze und je zwei Kristallarten, die sich im Punkte des ternären Eutektikums schneiden, ferner die Linien gleicher oberer Schmelztemperatur gezeichnet sind. Wird ein flüssiges PbSnBi-Gemisch abgekühlt, so beginnt bei einer bestimmten, aus der Zeichnung zu entnehmenden Temperatur sich zunächst eine Komponente A auszukristallisieren; die Temperatur sinkt dabei, während immer größere Mengen der Komponente A auskristallisieren, jedoch das Verhältnis von B zu C ungeändert bleibt. Bei einer zweiten Temperatur scheiden sich zwei Kristallarten A und B aus; die Temperatur sinkt nun längs der Kurve monovarianten Gleichgewichts, bis bei der eutektischen Temperatur der Rest einheitlich erstarrt.

In der Erwärmungskurve der ternären Legierung mußten demnach stets das dem eutektischen Punkt entsprechende horizontale Stück sowie zwei Punkte nachweisbar sein, in denen Richtungsänderungen auftreten und die den beiden oberen Schmelzpunkten entsprechen. Beobachtet wurden bisher nur die Erwärmungskurven des Roseschen und Darzetschen Metalles von C. Drewitz[3]). Bei ersterem tritt ein Knick bei 120° ein, der nach Charpy bei 125° zu erwarten war, der zweite, bei 98° zu erwartende Knick ist nicht bemerkbar, der Erstarrungspunkt liegt bei 95° (statt 96° bei Charpy). Beim Darzetmetall liegt der erste Knick bei 100°, der zweite fehlt, der Erstarrungspunkt liegt bei 97°.

Die Methode genügt demnach nicht, um für jede ternäre Legierung die drei Temperaturen zu bestimmten, da die Wärmeentwickelungen unter Umständen zu gering sind; das gleiche hat Roozeboom bei Versuchen mit Eisen—Kohle-Legierungen beobachtet.

---

[1]) C. R. **126**, 1569 u. 1645, 1898.

[2]) Vgl. z. B. Dessau, a. a. O., S. 131 und die verschiedenen Lehrbücher der Metallographie.

[3]) Diss. Rostock 1902.



Berechnet man aus dem Diagramm Charpys die Atomprozentgehalte der drei binären Eutektika, so gelangt man zu folgenden Werten:

Eut. BiSn	44,1 Proz. Bi	55,9 Proz. Sn
„ BiPb	56,6 „ Bi	43,4 „ Pb
„ SnPb	73,7 „ Sn	26,3 „ Pb

Da diese Werte mit den in Tabelle 3 angegebenen nicht genau übereinstimmen — am besten noch mit den Werten von Kapp —, so schien es wünschenswert, auf die Benutzung dieser Zahlen ganz zu verzichten und die Zusammensetzung des ternären Eutektikums neu zu untersuchen. Die thermische Analyse mehrerer Reihen von ternären Legierungen liefert hierzu das nötige Material.

Zunächst wurde noch eine weitere binäre Legierung aus Bi und Sn mit hohem Gehalt an Sn, nämlich $BiSn_9$ hergestellt und untersucht, dann dieser wachsende Mengen Pb zugefügt, und die Beob-

Tabelle 9. $BiSn_9$.

6	60	—	13	148	8	21	213	2,75
6,5	66,5	6,5	13,5	155,5	7,5	21,25	214,75	—
7	73,25	6,75	14	162	6,5	21,5	217	4
7,5	80	6,75	14,5	168,5	6,5	21,75	221	—
8	87	7	15	174,25	5,75	22	226,5	9,5
8,5	94	7	15,5	179,75	5,5	22,25	233	—
9	100,5	6,5	16	184,25	4,5	22,5	239	12,5
9,5	107,5	7	16,5	188	3,75	22,75	244	—
10	114,25	6,75	17	191,5	3,5	23	249	10
10,5	121	6,75	17,5	195	3,5	23,5	259,5	10,5
11	128	7	18	197,75	2,75	24	269	9,5
11,5	134	6	18,5	200,25	2,5	24,5	279	10
12	135	1	19	202,75	2,5	25	288	9
12,25	136,5	—	19,5	205,25	2,5	25,5	296,5	8,5
12,5	140	2,5	20	207,75	2,5	26	305	8,5
12,75	144	—	20,5	210,25	2,5			

Tabelle 10. $PbBiSn_9$.

6	60,75	—	13	147,75	5,75	20,5	203	2,25
6,5	67,75	7	13,5	153	5,25	21	205,25	2,25
7	74,5	6,75	14	157,75	4,75	21,5	208,5	3,25
7,5	80,75	6,25	14,5	162,25	4,5	22	213,75	5,25
8	87	6,25	15	166	3,75	22,5	224	10,25
8,5	93,5	6,5	15,5	170	4	23	234,5	10,5
8,75	95	—	16	174	4	23,5	244	9,5
9	96	2,5	16,5	178,5	4,5	24	253	9
9,5	101,25	5,25	17	182,5	4	24,5	261,75	8,75
10	108,25	7	17,5	186	3,5	25	270	8,25
10,5	115,75	7,5	18	189,5	3,5	25,5	278	8
11	122,75	7	18,5	192,5	3	26	286,5	8,5
11,5	129,5	6,75	19	195,25	2,75	26,5	294	7,5
12	135,5	6	19,5	198,25	3	27	301,5	7,5
12,5	142	6,5	20	200,75	2,5			

Tabelle 11. Pb_2BiSn_9.

6,5	58,5	—	12,5	134,25	4,75	20	189,75	3,25
7	64,75	6,25	12,75	136,25	—	20,5	192,75	3
7,5	71,5	6,75	13	138	3,75	21	196	3,25
8	78	6,5	13,25	139,5	—	21,5	199,75	3,75
8,5	85	7	13,5	141,75	3,75	22	203,5	3,75
8,75	88,5	—	14	146,5	4,75	22,5	210	6,5
9	92	7	14,5	151	4,5	23	220,5	10,5
9,25	95,5	—	15	155	4	23,5	231	10,5
9,5	98,75	6,75	15,5	159,25	4,25	24	240,5	9,5
9,75	101,75	—	16	163	3,75	24,5	249,5	9
10	105	6,25	16,5	166,5	3,5	25	257,75	8,25
10,25	108,75	—	17	169,75	3,25	25,5	266	8,25
10,5	112,25	7,25	17,5	173	3,25	26	274	8
10,75	115,5	—	18	176	3	26,5	281,5	7,5
11	118,75	6,5	18,5	179,5	3,5	27	288,75	7,25
11,5	125	6,25	19	183	3,5	27,5	295,75	7
12	129,5	4,5	19,5	186,5	3,5	28	303	7,25
12,25	132	—						

Tabelle 12. Pb_3BiSn_9.

3,5	57	—	9	142	6	14,5	187,75	5,25
4	63,5	6,5	9,5	148,5	6,5	15	199	11,25
4,5	70,5	7	10	154	5,5	15,5	213,5	14,5
5	78	7,5	10,5	158,75	4,75	16	227	13,5
5,5	86	8	11	162,5	3,75	16,5	240	13
6	94,5	8,5	11,5	165,5	3	17	252	12
6,5	103,25	8,75	12	168,5	3	17,5	263,5	11,5
7	112	8,75	12,5	171,5	3	18	274,25	10,75
7,5	120,75	8,75	13	175	3,5	18,5	284,5	10,25
8	129	8,25	13,5	178,5	3,5	19	294	9,5
8,5	136	7	14	182,5	4	19,5	303,5	9,5

Tabelle 13. Pb_4BiSn_9.

5	61,25	—	10,5	154	6	16	218	13,5
5,5	70	8,75	11	159	5	16,5	225,5	12,5
6	79	9	11,5	163,5	4,5	17	237	11,5
6,5	88	9	12	166,5	3	17,5	247,75	10,75
7	97,5	9,5	12,5	169,5	3	18	257,5	9,75
7,5	107	9,5	13	172	2,5	18,5	267,75	9,75
8	116,5	9,5	13,5	174	2	19	275,75	8,5
8,5	126	9,5	14	175,5	1,5	19,5	284,5	8,75
9	134	8	14,5	178,25	2,75	20	292,5	8
9,5	140,5	6,5	15	185	6,75	20,5	300	7,5
10	149	7,5	15,5	199,5	14,5	21	307	7

achtungen angestellt. Die Bedeutung der Zahlen in den vorstehenden Tabellen ist die gleiche wie oben.

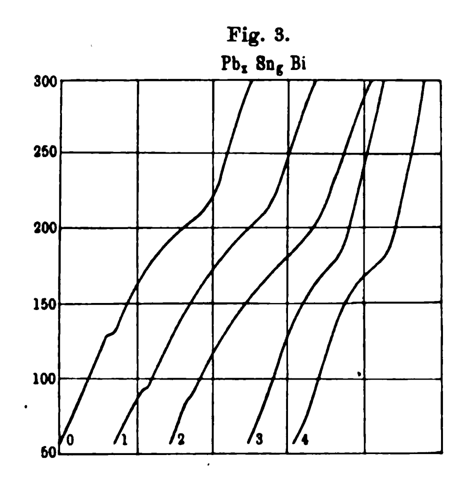
Aus den Tabellen und der nach ihnen gezeichneten Fig. 3 geht folgendes hervor:



1. $BiSn_9$. Der Schmelzpunkt des binären Eutektikums tritt deutlich hervor, ebenso der bei etwa 215° liegende obere Schmelzpunkt der Legierung, bei dem Sn beginnt auszukristallisieren.

2. $PbBiSn_9$. Hier zeigt sich der Schmelzpunkt des ternären Eutektikums bei etwa 96°, außerdem ein oberer Schmelzpunkt, der entsprechend dem noch hinzugekommenen Pb etwas tiefer liegt als bei 1. Ein etwa zwischen beiden liegender zweiter Schmelzpunkt scheint bei 166°, wie aus den Zahlen ersichtlich, angedeutet, kann jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Fig. 3.
$Pb_x Sn_8 Bi$



3. $Pb_x BiSn_9$ ($x = 2, 3, 4$). Entsprechend liegen die Verhältnisse hier; die Andeutung der Eutektikums ist bei Pb_2SnBi_9 noch deutlich, verschwindet aber bei den beiden anderen Legierungen vollständig; ihr Gehalt an eutektischem Gemisch ist demnach sehr gering.

Von den Legierungen der Formel $Pb_x Sn_9 Bi_1$ enthält somit $Pb_1 Sn_9 Bi_1$ am meisten Eutektikum, hieraus folgt, daß in Eutektikum Pb und Bi in gleichen Atomgewichtsmengen auftreten, oder daß möglicherweise weniger Pb vorhanden ist, keinesfalls aber mehr.

Entsprechend wird in den folgenden Versuchsreihen von der bereits oben untersuchten binären Legierung $BiSn_4$ ausgegangen, und werden ihr wachsende Mengen Pb zugefügt.

Die Tabellen 14 bis 17 und Fig. 4 enthalten die Ergebnisse.

Tabelle 14. $PbBi_2Sn_8$.

5,5	59,5	—	10,5	120	6	17	195	6
6	67	7,5	11	127,5	7,5	17,5	203,5	8,5
6,5	75	8	11,5	135	7,5	18	214	10,5
7	82	7	12	141,5	6,5	18,5	225,5	11,5
7,5	89	7	12,5	148	6,5	19	235,5	10
8	95,5	6,5	13	154	6	19,5	245,5	10
8,25	97,5	—	13,5	159,5	5,5	20	254,95	9,25
8,5	98,5	3	14	164,5	5	20,5	264	9,25
8,75	99,75	—	14,5	169,25	4,75	21	272,5	8,5
9	102	3,5	15	174	4,75	21,5	280,75	8,25
9,25	105	—	15,5	178,75	4,75	22	288,5	7,75
9,5	108	6	16	183,5	4,75	22,5	296,25	7,75
10	114	6	16,5	189	5,5	23	303,5	7,25

Tabelle 15. $Pb_2Bi_2Sn_8$.

5,5	62	—	10,5	115,25	5,75	16,75	184,5	—
6	66,5	4,5	11	120,75	5,5	17	191	11
6,5	71,5	5	11,5	127,25	6,5	17,5	208	12
7	77	5,5	12	133,5	6,25	18	215,5	12,5
7,5	83,5	6,25	12,5	139,75	6,25	18,5	227	11,5
8	90	6,5	13	145,5	5,75	19	238	11
8,5	95,5	5,5	13,5	151,5	6	19,5	248,5	10,5
8,75	97	—	14	156,5	5	20	258,5	10
9	98,5	3	14,5	161,25	4,75	20,5	267,5	9
9,25	100,25	—	15	166	4,75	21	276	8,5
9,5	103,25	4,75	15,5	170,5	4,5	21,5	284,5	8,5
9,75	106	—	16	175	4,5	22	292,5	8
10	109,5	6,25	16,5	180	5	22,5	300	7,5

Tabelle 16. $Pb_3Bi_2Sn_8$.

6	61	—	11,5	125	5,75	18	192	11
6,5	66	5	12	130	5	18,5	205	13
7	71	5	12,5	135	5	19	216,5	11,5
7,5	76,5	5,5	13	139	4	19,5	228	11,5
8	82,5	6	13,5	142	3	20	239	11
8,5	89,25	6,75	14	146,5	4,5	20,5	249	10
9	95,75	6,5	14,5	151,5	5	21	258	9
9,25	98,75	—	15	156	4,5	21,5	267	9
9,5	101	5,25	15,5	161	5	22	275,5	8,5
9,75	103,75	—	16	165,5	4,5	22,5	283,5	8
10	106,75	5,75	16,5	170	4,5	23	291	7,5
10,5	113	6,25	17	174,5	4,5	23,5	298	7
11	119,25	6,25	17,5	181	6,5	24	305,5	7,5

Tabelle 17. $Pb_4Bi_2Sn_8$.

6	64	—	11,5	137,5	6	17	225,5	13
6,5	68	4	12	142,25	4,75	17,5	238,5	13
7	72,5	4,5	12,5	149	6,75	18	249,5	11
7,5	78,5	6	13	154,5	5,5	18,5	260,5	11
8	85	6,5	13,5	159	4,5	19	270,5	10
8,5	92,5	7,5	14	163,5	4,5	19,5	280,5	10
9	99	6,5	14,5	167,75	4,25	20	290	9,5
9,5	108	9	15	173	5,25	20,5	299	9
10	116,25	8,25	15,5	183,5	10,5	21	307,5	8,5
10,5	124,25	8	16	197,5	14			
11	131,5	7,25	16,5	212,5	15			

Die Versuche bestätigen das obige Resultat, daß im Eutektikum Pb nicht in größerer Menge als Bi vorhanden ist. Bei den beiden Legierungen $Pb_1Sn_8Si_2$ und $Pb_2Sn_8Bi_2$ ist der eutektische Schmelzpunkt gut ausgeprägt; deutlicher aber bei $Pb_1Sn_8Bi_2$.

Die in den folgenden Tabellen 18 bis 20 und in Fig. 5 dargestellten Versuchsreihen gehen von der binären Legierung SnBi (s. oben) aus.

Tabelle 18. $PbBi_4Sn_4$.

6	60,5	—	10	108,75	5,75	16,5	206,5	13,5
6,5	67	6,5	10,5	115	6,25	17	218,5	12
7	74,5	7,5	11	120,5	5,5	17,5	230,5	12
7,5	82,5	8	11,5	125,75	5,25	18	241,75	11,25
7,75	86	—	12	130,5	4,75	18,5	252,25	10,5
8	89	6,5	12,5	135	4,5	19	262	9,75
8,25	92	—	13	139,5	4,5	19,5	271,25	9,25
8,5	94,5	5,5	13,5	143	3,5	20	279,5	8,25
8,75	96,25	—	14	147	4	20,5	287,5	8
9	98	3,5	14,5	153	6	21	295	7,5
9,25	100	—	15	164,5	11,5	21,5	302,5	7,5
9,5	103	5	15,5	179,5	15	22	309,5	7
9,75	106	—	16	193	18,5			

Tabelle 19. $Pb_2Bi_4Sn_4$.

6	63,5	—	11	102	3	16	224	16,5
6,5	71,5	8	11,5	106,75	4,75	16,5	240,5	16,5
7	78,5	7	12	113,5	6,75	17	254	13,5
7,5	82,25	3,75	12,5	121,5	8	17,5	265	11
8	88	5,75	13	130	8,5	18	275	10
8,5	93	5	13,5	141	11	18,5	284	9
9	94,5	1,5	14	154,5	13,5	19	292,5	8,5
9,5	96	1,5	14,5	171,5	17	19,5	301,5	9
10	97,5	1,5	15	189	17,5	20	310	8,5
10,5	99	1,5	15,5	207,5	18,5			

Tabelle 20. $Pb_3Bi_4Sn_4$.

5	61,5	—	10	105,5	2	16	221,5	12
5,5	69	7,5	10,5	107,5	2	16,5	235	13,5
6	76	7	11	113	5,5	17	246,5	11,5
6,5	82,5	9,5	11,5	120,5	7,5	17,5	257	10,5
7	84,75	2,25	12	127,5	7	18	267	10
7,25	87,5	—	12,5	137	9,5	18,5	275,5	8,5
7,5	90,5	5,75	13	150,5	13,5	19	283	7,5
8	96,5	6	13,5	164	13,5	19,5	290,5	7,5
8,25	98,5	—	14	176,5	12,5	20	297	6,5
8,5	100	3,5	14,5	188	11,5	20,5	303,5	6,5
9	102	2	15	199,5	11,5	21	309,5	6
9,5	103,5	1,5	15,5	209,5	10			

Hier tritt bei $Pb_2Sn_4Bi_4$ der Haltepunkt des ternären Eutektikums am deutlichsten auf; außerdem fehlt hier jede Andeutung eines zweiten oder dritten Schmelzpunktes. Folglich ist die Legierung $PbSn_2Bi_2$ das ternäre Eutektikum oder steht ihm zum mindesten sehr nahe.

Der chemischen Formel $PbSn_2Bi_2$ entspricht das Gewichtsverhältnis 207 : 238 : 416, also angenähert das Verhältnis 1 : 1 : 2, das nach

Tabelle 1 meist für die Zusammensetzung des Roseschen Metalles angegeben wird. Charpy dagegen gibt das Gewichtsverhältnis

Fig. 4.

$Pb_1\ Sn_1\ Bi_2$

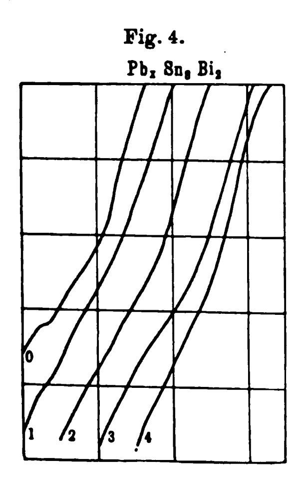
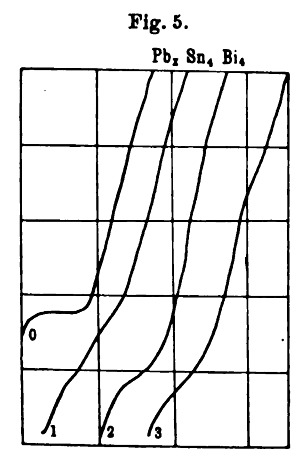


Fig. 5.

$Pb_1\ Sn_4\ Bi_4$



32:15,5:52,5 für sein ternäres Eutektikum an. Der Schmelzpunkt liegt wie bei Charpy bei etwa 96°.

Zusammenfassung.

1. Für die thermische Analyse von Metallegierungen wird eine Versuchsanordnung angegeben, die die Verwendung relativ kleiner Metallmengen gestattet. Die Temperaturmessung wird mit einem Thermoelement vorgenommen, dessen Empfindlichkeit durch Anwendung einer Kompensationsmethode gut ausgenutzt werden kann.

2. Für die binäre Legierungsreihe Bi—Sn wird das vollständige Schmelzdiagramm aufgenommen. Hieraus ergibt sich für das Eutektikum ein Gehalt von 46 Atomprozenten Wismut und ein Schmelzpunkt von etwa 140°.

3. Für mehrere Reihen ternärer Legierungen BiSnPb werden die Erwärmungskurven aufgenommen. Als eutektische Legierung ergibt sich hieraus diejenige von der Zusammensetzung Bi_2SnPb, deren Schmelzpunkt bei 96° liegt.

Erlangen, Phys. Inst. d. Universität.

Die Streuwirkung des räumlichen Kohlenstoffatoms.

Von **R. Glocker.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1921.)

In einer früheren Arbeit[1]) wurde eine Erweiterung der Debyeschen Theorie der Streustrahlung auf Elektronensysteme, welche aus zwei bzw. drei komplanaren Ringen bestehen, mitgeteilt und am Beispiel des Kohlenstoff- und Aluminiumatoms gezeigt, in welcher Weise die gesamte von einem Atom zerstreute Strahlung, sowie deren räumliche Verteilung von der Atomstruktur abhängt. Gegen die Annahme, daß das Atom aus komplanaren Elektronenringen aufgebaut ist, sind von verschiedenen Seiten ernste Bedenken geltend gemacht worden. Es ist daher von Interesse, zu untersuchen, inwiefern die früher mitgeteilten Ergebnisse der Berechnung der Streustrahlung eine Abänderung erfahren, wenn für die Elektronen der zweiten und dritten Schale an Stelle der ringförmigen eine räumliche Anordnung angenommen wird.

Im Falle des Kohlenstoffatoms ist die Untersuchung dieser Frage möglich. Landé[2]) hat für das Kohlenstoffatom folgende räumliche Anordnung als eine dynamisch mögliche angegeben: Die vier äußeren Elektronen bilden die Ecken eines pulsierenden Tetraeders und beschreiben Bahnen um den Kern, welche mit großer Annäherung als Kreisbahnen vom Radius r angesehen werden dürfen, wobei r nahezu mit dem Radius eines aus vier Elektronen bestehenden Ringes übereinstimmt:

$$r = a_0 \frac{n^2}{Z - 0{,}96}. \tag{1}$$

a_0 Radius des innersten Bohrschen Kreises beim Wasserstoffatom.

n Quantenzahl.

$Z - 0{,}96$ effektive Kernladungszahl ($Z = 4$ für die äußere Schale des Kohlenstoffatoms.

Diese tetraedrische Anordnung der vier äußeren (Valenz-) Elektronen erscheint besonders befriedigend im Hinblick auf das chemische Verhalten des Kohlenstoffs. Die beiden inneren Elektronen kreisen, wie bisher angenommen, auf einer ebenen Ringbahn.

---

[1]) R. Glocker und M. Kaupp, Ann. d. Phys. **64**, Nr. 4, 1921.

[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 657, 1919.

Den Inhalt der folgenden Untersuchungen bildet der Nachweis, daß dieses räumliche Atommodell in bezug auf die Interferenzeffekte der Streustrahlung dem ebenen Bohrschen Atom nahezu äquivalent ist, so daß eine experimentelle Entscheidung zwischen ebenem und räumlichem Modell durch Streustrahlenmessungen unmöglich ist. Da die Gleichwertigkeit beider Atommodelle auf einer geometrischen Gleichheit der Elektronenabstände beruht, so bleibt dieses Resultat voraussichtlich auch dann erhalten, wenn die klassische Theorie der Streustrahlung, dem Vorgange der Dispersionstheorie folgend, sich eine quantentheoretische Modifikation gefallen lassen muß.

Das Landésche Modell besitzt einige ausgezeichnete Elektronenstellungen, im folgenden kurz als Hauptstellungen bezeichnet: Jedesmal nach Zurücklegen eines Bogenweges von 60° stellen sich alle vier äußeren Elektronen in eine gemeinsame Ebene ein und bilden ein Quadrat mit den Seiten $\frac{r}{\sqrt{2}}$. Diese Anordnung ist identisch mit einem Bohrschen Ring von vier Elektronen und dem Radius r, d. h. mit dem in der früheren Arbeit diskutierten Modell. Da ferner, wie unten näher begründet werden wird, die Aufsummierung über die Abstände der inneren von den äußeren Elektronen (Wechselwirkungsglied) einen von der augenblicklichen Anordnung der Elektronen in weitem Maße unabhängigen Wert besitzt, welcher mit dem früher berechneten Wert infolge der Gleichheit der Radien des inneren und des äußeren Ringes (bzw. Schale) übereinstimmt, so ist damit der Beweis der Gleichwertigkeit des Landéschen Atoms mit dem ebenen Atom zunächst für einige ausgezeichnete Momentankonfigurationen des ersteren Modells erbracht.

Um beurteilen zu können, wie groß bei den anderen möglichen Konfigurationen des Landéschen Atoms die Abweichung der Aufsummierung über die Elektronenabstände von dem Resultat der Summation im Falle des ebenen Atoms ist, wurden solche Momentankonfigurationen aufgesucht, welche maximale Unterschiede bei der Abstandssummierung liefern.

Die Ausführung dieser Summationen wird dadurch sehr erleichtert, daß sich in jeder beliebigen Stellung der äußeren Elektronen die Abstände wegen der Tetraedersymmetrie als Funktion der drei Koordinaten eines einzigen Elektrons darstellen lassen, nämlich:

$$s_{12} = s_{21} = s_{34} = s_{43} = 2\sqrt{y^2 + z^2},$$
$$s_{13} = s_{31} = s_{24} = s_{42} = 2\sqrt{x^2 + z^2},$$
$$s_{14} = s_{41} = s_{23} = s_{32} = 2\sqrt{x^2 + y^2}.$$

Die Summation über die Elektronenabstände des inneren Ringes liefert, wie früher

$$\Phi(\varrho) = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\sin\varrho}{\varrho}\right), \tag{2}$$

wobei $\varrho = 4ka\sin\frac{\vartheta}{2}$ ist; $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (λ Wellenlänge), a Radius des inneren Ringes, ϑ Winkel zwischen Streu- und Primärstrahlrichtung.

Für diejenigen beiden Konfigurationen der äußeren Elektronen, welche die Extremwerte für das Ergebnis der Aufsummierung liefern, ergibt sich, wenn $\frac{r}{a} = c$ gesetzt wird:

$$\Phi_I' = \frac{1}{4}\left(1 + \frac{\sin(c\varrho)}{c\varrho} + 2\sin\frac{(0{,}7\,c\varrho)}{c\varrho}\right) \text{(Hauptstellung)}, \tag{3a}$$

$$\Phi_{II}' = \frac{1}{4}\left(1 + \frac{\sin(0{,}58\,c\varrho)}{0{,}58\,c\varrho} + 2\sin\frac{(0{,}91\,c\varrho)}{0{,}91\,c\varrho}\right). \tag{3b}$$

Die Berechnung des Wechselwirkungsgliedes Ψ liefert für die verschiedenen Konfigurationen der sechs Elektronen nur geringe Unterschiede, die um so weniger ins Gewicht fallen, als Ψ nur einen kleinen Teil des Gesamtresultates darstellt. Es darf daher mit genügender Näherung für alle Konfigurationen angesetzt werden:

$$\Psi = 8\,\frac{\sin\left(\frac{c}{2}\,\varrho\right)}{\frac{c}{2}\,\varrho}. \tag{4}$$

Bei zwei inneren und vier äußeren Elektronen ist dann der gesamte Interferenzeffekt der Streuung proportional[1]) mit

$$4\,\Phi(\varrho) + 16\,\Phi'(c\,\varrho) + 2\,\Psi(\varrho).$$

Bei einer graphischen Darstellung von Φ_I' und Φ_{II}' ist zu ersehen, daß nur in einem gewissen Bereich des Argumentes Unterschiede auftreten, nämlich von $c\varrho > 1$ an, bei großen Werten von $c\varrho$ streben beide Funktionen dem gemeinsamen Wert $^1/_4$ zu.

Für ein Wellenlängen- und Winkelgebiet, innerhalb dessen die größten Unterschiede von Φ_I' und Φ_{II}' auftreten, ist die azimutale Verteilung der Streustrahlung in Fig. 1 dargestellt. Beachtet man noch, daß bei Streustrahlenmessungen ein Mittelwert der Streuung von Atomen mit den verschiedensten Momentankonfigurationen beobachtet wird, so werden sich diese an und für sich nur schwach ausgeprägten Unterschiede in der Lage der Interferenzmaxima noch

---

[1]) Glocker und Kaupp, l. c.

weniger bemerkbar machen, und es wird sich im wesentlichen derselbe Interferenzeffekt einstellen wie in den Hauptstellungen (Φ_I'), d. h. also wie beim ebenen Kohlenstoffatom.

Alle aus den früheren Berechnungen gezogenen Schlüsse sind somit auch für das räumliche Kohlenstoffatom zutreffend.

Da auch bei dem von Landé[1]) vorgeschlagenen Modell mit Ellipsenbahnen sich die oben besprochenen Hauptstellungen der Elektronen vorfinden, so ist zu erwarten, daß auch dieses Modell sich in bezug auf die Streuinterferenzen nicht wesentlich anders verhält. Eine genaue Durchrechnung erscheint zunächst nicht aussichtsvoll, solange

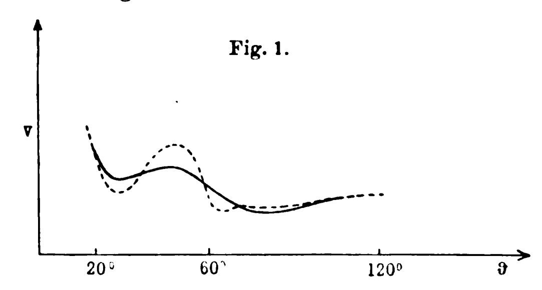


Fig. 1.

nicht festgestellt ist, welche Deformationen die Ellipsenbahnen in ihrem innerhalb des inneren Ringes (K-Ringes) gelegenen Teil erfahren.

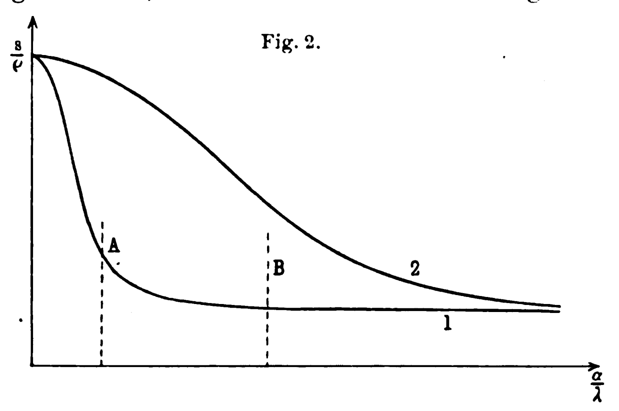
Die geringe Beeinflussung der gesamten Streuwirkung des Atoms durch eine Änderung in der Anordnung der äußeren Elektronen ist wesentlich durch den großen Abstand der äußeren Schale vom inneren Ring bedingt. Dies ist aber wieder eine Folge der Annahme, daß der äußeren Schale des Kohlenstoffatoms die Quantenzahl 2 zuzuschreiben ist [Gleichung (1)]. Für die Zulässigkeit dieser Annahme lassen sich aus der Röntgenspektroskopie keine direkten Beweise beibringen; erst vom Natrium an ist die zweitinnerste Schale sicher als zweiquantig anzusehen. Andererseits schließt Smekal[2]) aus dem Verlauf der Kurve der Atomvolumina, daß die als Valenzelektronen sich betätigenden äußeren Elektronen von Be, B und C eine einquantige Bahn beschreiben.

Diese Frage läßt sich mit Hilfe von Streustrahlenmessungen entscheiden: Ist die äußere Schale einquantig, dann rückt diese sehr nahe auf den inneren Ring hinauf und das Atom liefert dann Streuinterferenzen ähnlich denen eines Atoms, das nur aus einem Ring

[1]) Landé, ZS. f. Phys. 1, 83, 1920. Herrn Landé danke ich auch an dieser Stelle bestens für die freundliche Angabe der näheren Einzelheiten der Modelle.

[2]) ZS. f. Phys. 1, 311, 1920.

mit sechs Elektronen besteht[1]). Da für die azimutale Verteilung der Streuung des Kohlenstoffs noch keine Messungen mit homogenen Primärstrahlen vorliegen, muß der Gang der Wellenlängenabhängigkeit des Massenstreukoeffizienten als Prüfstein verwandt werden. (Ebenes Atom und räumliches Atom nach Landé liefern identische Kurven.) In Fig. 2 entspricht Kurve 1 dem Fall einer zweiquantigen Schale, Kurve 2 dem Fall eines einzigen Ringes von



sechs Elektronen. Mit den Messungen von Barkla[2]), wonach im Bereich *A* bis *B* der Massenstreukoeffizient konstant gleich 0,2 ist, stimmt Kurve 1 gut überein, während Kurve 2 sehr erhebliche Abweichungen zeigt. Zwischen beiden Kurven, und zwar wesentlich näher an Kurve 2, würde aber die Kurve liegen, welche sich ergibt, wenn die äußere Schale als einquantig angenommen wird.

Es läßt sich nun ganz allgemein zeigen, daß unabhängig von der Anordnung der Elektronen auf der äußeren Schale und der Form ihrer Bahn erhebliche Unterschiede im Gang der Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten auftreten, wenn die Quantenzahl 1 statt 2 beträgt. Im Falle einer einquantigen äußeren Schale sei der mittlere Abstand eines Elektrons vom Kern r_1, im Falle der Zweiquantigkeit r_2. Dann ist r_2 etwa viermal so groß als r_1 („etwa" wegen der möglichen Verschiedenheit der effektiven Kernladungszahl in beiden Fällen). Der Wert des Integrals[3]) (Beitrag der äußeren Schale)

$$\frac{\overline{V'}}{4\,b\,N} = \int_0^\pi (1 + \cos^2 \vartheta) \sin \vartheta \, d\vartheta \, \Phi'(c\,\varrho) = \frac{2}{3} + \sum_1^6 F(\alpha_\nu\, s_\nu) \qquad (5)$$

---

[1]) Glocker und Kaupp, l. c.

[2]) Phil. Mag. 7, 543, 1904; **17**, 739, 1909.

[3]) Betreffend der Bezeichnungen wird auf Ann. d. Phys. **64**, Nr. 4, 1921, Gl. 20 bis 26 und Fig. 2 verwiesen.

liegt zwischen den Grenzen 2,66 und 0,66. Obere Grenze ergibt sich, wenn alle $\alpha_\nu s_\nu = 0$ sind, untere Grenze, wenn alle $\alpha_\nu s_\nu = \infty$ sind. Σs_ν (Summation über die Elektronenabstände, alle doppelt gezählt) liefert sechs Paare; F liegt zwischen den Grenzen $^1/_3$ für Argument 0 und 0 für Argument ∞ und ist eine monotone Funktion (Fig. 2 der früheren Arbeit). Eine Berechnung der gesamten Streuwirkung des Atoms, welche der Raumersparnis halber hier weggelassen ist, ergibt:

Im ungünstigsten Falle $\frac{\overline{V'}}{4bN} = 2{,}66$ ist das Verhältnis des Streukoeffizienten (die entsprechenden Veränderungen des Wechselwirkungsgliedes sind hierbei mitberücksichtigt) für $\lambda_A = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm und $\lambda_B = 0{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm:

$$\frac{s_A}{s_B} = 1{,}7 \text{ Einquantigkeit,} \qquad \frac{s_A}{s_B} = 1{,}2 \text{ Zweiquantigkeit,}$$

in allen anderen Fällen sind die Unterschiede des Verhältnisses $\frac{s_A}{s_B}$ größer, und zwar derart, daß bei Einquantigkeit $\frac{s_A}{s_B}$ doppelt so groß sein kann als im Falle der Zweiquantigkeit.

Dieses Resultat läßt sich dahin zusammenfassen, daß ganz unabhängig von der Anordnung der Elektronen auf der äußeren Schale der Streukoeffizient bei einquantiger Schale mit der Wellenlänge erheblich rascher anwächst als bei einer zweiquantigen Schale. Mit den vorliegenden Messungen von Barkla stimmt die Annahme, daß der äußeren Schale des Kohlenstoffsatoms die Quantenzahl 2 zuzuordnen sei, wesentlich besser überein.

Die Tragfähigkeit dieser Schlußweise ruht auf zwei Pfeilern: einerseits der Richtigkeit der Messungen, andererseits der Zulässigkeit des angewandten Rechnungsverfahrens. Daß die Messungen von Barkla nicht ganz einwandfrei sind, wurde früher gezeigt[1]). Daß die klassische Theorie der Streustrahlung verbesserungsbedürftig ist[2]), ist zuzugeben, und eine Anpassung an die Anschauungen der Quantentheorie ist wohl nur eine Frage der Zeit. Andererseits ist zu beachten, daß diese klassische Streutheorie für den Streukoeffizienten der niederatomigen Elemente im Gebiet der mittelharten Strahlen den experimentellen Wert $\frac{s}{\varrho} = 0{,}2$ gut liefert. Hieraus darf man schließen,

---

[1]) Glocker und Kaupp, l. c., § 2.

[2]) Vgl. hierzu, daß die Streutheorie die experimentelle Unterschreitung von $\frac{s}{\varrho} = 0{,}2$ für ganz kurze Wellen nicht erklären kann.

daß gerade bei der Berechnung des mittleren Streukoeffizienten in dem hier betrachteten Wellenlängengebiet die zukünftige Modifikation der Theorie von nicht erheblichem Einfluß sein wird.

Bei vorsichtiger Beurteilung der Sachlage wird man auf Grund dieser Überlegungen die Annahme einer zweiquantigen Schale des Kohlenstoffs als wahrscheinlicher bezeichnen als die einer einquantigen Schale. Zur Sicherung der experimentellen Grundlagen und zu einer genauen Vergleichung der Streutheorie mit der Erfahrung erscheinen neue Messungen der Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten dringend erwünscht [1]). Dann wird es möglich sein, auf dem hier angegebenen Wege die Frage nach der Quantenzahl der äußeren Schale des Kohlenstoffatoms in überzeugender Weise zu entscheiden.

Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart.

---

[1]) Eigene Messungen sind beabsichtigt, sobald gewisse äußere Verhältnisse dies gestatten.

Über Methoden zur Ordnung von Kristallelementen *).

Von K. Becker, R. O. Herzog, W. Jancke und M. Polanyi.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1921.)

Vor kurzem wurde gezeigt[1]), daß bei Durchstrahlung parallel gerichteter Fasern von Cellulose und Seide mit monochromatischem Röntgenlichte auf der photographischen Platte Punkte und Streifen abgebildet werden. Solche Bilder entstehen, wenn jede Netzebene des durchstrahlten Objektes in einer Mannigfaltigkeit von Lagen auftritt, die durch alle möglichen Tangentialebenen eines Kreiskegels gegeben sind. Objekte, die solche monochromatischen Punkt- und Streifenbilder liefern, sind als axial geordnet anzusehen. Im nachstehenden werden einige Wege angegeben, die zur Erzeugung einer solchen axialen Ordnung dienen können.

1. Bringt man ein Kristallmehl in ein magnetisches Feld, so ordnen sich die einzelnen Kriställchen der Induktionswirkung entsprechend. Bei der Durchleuchtung mit einem monochromatischen Röntgenstrahl senkrecht zur Hauptachse wurden Interferenzstreifen erhalten, die symmetrisch angeordnete Ungleichmäßigkeiten in Intensität und Breite aufwiesen.

2. Einen sehr starken Richtungseffekt erhält man durch Pressen eines Kristallpulvers unter hohem Druck.

Daß bei Wachs und Paraffin durch Druck eine Auslöschung zweier gegenüberliegender Quadranten eines Interferenzringes senkrecht zur Druckrichtung erfolgt, hat bereits Friedrich[2]) gezeigt. Graphitphotogramme von Debye und Scherrer[3]) deuten dieselbe Erscheinung an. Die analytische Deutung stand bisher aus, ebenso die systematische experimentelle Verfolgung.

Läßt man auf ein Kristallpulver (z. B. Bernsteinsäure, Indigo, Stearinsäure) einen Druck von etwa 4000 bis 5000 Atm. einwirken, so erhält man bei Durchstrahlung eines in der Druckrichtung geschnittenen Zylinders mit monochromatischem Röntgenlicht konzentrische Kreise; bei einem senkrecht zur Druckrichtung gelagerten Streifen lösen sich die Interferenzkreise zum Teil in symmetrisch

---

[1]) ZS. f. Phys. 3, 196, 343, 1920; Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 53, 2162, 1920; vgl. Zsigmondy-Scherrer, Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 409.

[2]) Phys. ZS. 14, 317, 1913.

[3]) Ebenda 18, 291, 1917.

gelegene Streifen auf, zum Teil zeigen sich nur geringe Effekte (Fig. 1). Es sei noch kurz darauf hingewiesen, daß die Auflösung der Interferenzkreise in einzelne Sektoren die Möglichkeit eines modifizierten Debye-Scherrer-Verfahrens gibt, das besonders für komplizierte Strukturen von Wert sein dürfte[1]).

3. Auch das gewöhnliche Hartziehen der Metalldrähte führt zu axialer Ordnung der Elementarkristalle im Metalle, und zwar nach der Achsenrichtung des Drahtes. Die Interferenzkreise, die ein an-

Fig. 1.

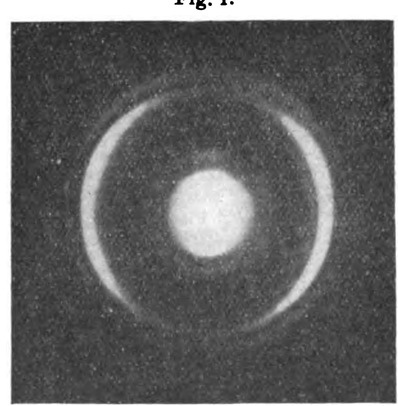
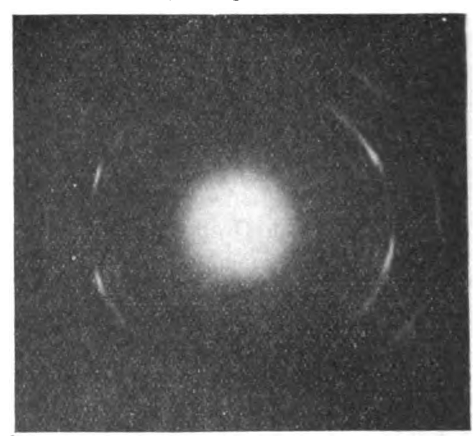


Fig. 2.



gelassener Kupferdraht erzeugt, teilen sich in scharf abgegrenzte Streifen (Fig. 2), wenn der Draht hart gezogen wird.

Die Beziehungen dieses Befundes zur Theorie der mechanischen Verfestigung sollen hier nicht erörtert werden, ebensowenig seine Beziehungen zu den Bremsstrahlenaufnahmen von Hupka[2]) bzw. von Nishikawa und Ashara[3]) an Metallfolien. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die besonders günstigen Elastizitätseigenschaften der natürlichen Cellulose- und Seidenfaser auf demselben Prinzip beruhen, das zur Verfestigung der Metalle bei ihrer mechanischen Bearbeitung führt.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

---

[1]) Die unter 2. und 3. beschriebenen Erscheinungen sind analog der von Freundlich optisch beobachteten Einstellung kolloider Teilchen in die Strömungsrichtung der Lösung.

[2]) Phys. ZS. **14**, 623, 1913; vgl. hierzu Knipping, ebenda **14**, 996, 1913.

[3]) Phys. Rev. **15**, 38, 1920.

Das allgemeine Fehlergesetz, die Schwankungen der Feldstärke in einem Dielektrikum und die Zerstreuung der α-Strahlen.

Von **W. Bothe.**

(Eingegangen am 18. Februar 1921.)

1. In zwei früheren Arbeiten[1]) wurde gezeigt, daß es eine ganze Reihe von Fällen gibt, wo trotz sehr großer oder sogar unendlich großer Zahl der unabhängigen Elementarfehlerquellen die resultierende Fehlerfunktion nicht durch das Gaußsche Gesetz wiedergegeben wird. Damit gewinnt die Frage Interesse, wie die resultierende Fehlerfunktion bei ganz beliebig gegebener Zahl (n) und Art der Elementarfehlerquellen aussieht. Es seien $x_\nu y_\nu \ldots$ ($\nu = 1 \ldots n$) die Koordinaten der m dimensionalen Elementarfehler, $p_\nu(x_\nu, y_\nu, \ldots)$ die Elementarfehlerfunktionen, d. h. $p_\nu dx_\nu dy_\nu$ sei die Wahrscheinlichkeit eines von der ν-ten Elementarfehlerquelle verursachten Fehlers, welcher in dem infinitesimalen Gebiet $dx_\nu dy_\nu \ldots$ liegt. Für die resultierende Fehlerfunktion mögen dieselben Bezeichnungen ohne Index gelten. Dann ist:

$$p = \int_{-\infty}^{\infty} p_1(x_1, y_1 \ldots)\, p_2(x_2 - x_1, y_2 - y_1 \ldots) \ldots p_n(x - x_{n-1}, y - y_{n-1} \ldots)\; dx_1 \ldots dx_{n-1}\, dy_1 \ldots dy_{n-1} \ldots$$

Die Aufgabe besteht darin, statt dieses $m(n-1)$-fachen Integrals für p einen geschlossenen Ausdruck zu finden. Die Lösung ergibt sich auf folgende einfache Weise.

Es ist ein bekannter und vielfach angewandter Satz, daß die Summe der mittleren Elementarfehler gleich dem mittleren resultierenden Fehler ist. Ebenso summieren sich die mittleren Quadrate der reduzierten Elementarfehler (vgl. I, Einleitung). Eine ebenso einfache Beziehung gilt nun auch für die Mittelwerte von $\exp(a x_\nu)$:

$$\overline{e^{a x_\nu}} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{a x_\nu} p_\nu(x_\nu, y_\nu \ldots)\, dx_\nu dy_\nu \ldots,$$

wo a eine Konstante bedeutet. Für $n = 2$ Elementarfehlerquellen ist nämlich:

$$p(x, y \ldots) = \int_{-\infty}^{\infty} p_1(x_1, y_1 \ldots) p_2(x - x_1, y - y_1 \ldots)\, dx_1\, dy_1 \ldots,$$

---

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. 4, 161—177, 300—314, 1921; zitiert als I u. II.

also

$$\overline{e^{ax}} = \iint\limits_{-\infty}^{\infty} e^{ax} p_1(x_1, y_1 \ldots) p_2(x - x_1, y - y_1 \ldots) dx_1 dy_1 \ldots dx\, dy \ldots,$$

oder, wenn man $x = x_1 + x_2$ substituiert:

$$\overline{e^{ax}} = \int e^{ax_1} p_1(x_1, y_1 \ldots) dx_1 dy_1 \ldots \int e^{ax_2} p_2(x_2, y_2 \ldots) dx_2 dy_2 \ldots = \overline{e^{ax_1}} \cdot \overline{e^{ax_2}}.$$

Allgemein gilt daher:

$$\overline{e^{ax + by + \cdots}} = \prod_{\nu=1}^{n} \overline{e^{ax_\nu + by_\nu + \cdots}}. \tag{1}$$

Es sei nun die gesuchte Funktion p als Fouriersches Integral dargestellt:

$$p(x, y \ldots) = (2\pi)^{-m} \int\limits_{-\infty}^{\infty(m)} d\alpha\, d\beta \ldots e^{i(\alpha x + \beta y + \cdots)} \left[\int\limits_{-\infty}^{\infty(m)} du\, dv \ldots e^{-i(\alpha u + \beta v + \cdots)} p(u, v \ldots) \right].$$

Das Integral unter dem Integralzeichen ist aber nach (1):

$$\overline{e^{-i(\alpha x + \beta y + \cdots)}} = \prod \overline{e^{-i(\alpha x_\nu + \beta y_\nu + \cdots)}}.$$

Somit ergibt sich:

$$p(x, y \ldots)$$
$$= (2\pi)^{-m} \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\alpha\, d\beta \ldots e^{i(\alpha x + \beta y + \cdots)} \prod_{\nu=1}^{n} \int\limits_{-\infty}^{\infty(m)} du\, dv \ldots e^{-i(\alpha u + \beta v + \cdots)} p_\nu(u, v \ldots). \tag{2}$$

Dies ist der Ausdruck des allgemeinen Fehlergesetzes, welcher das Gaußsche Gesetz als Spezialfall bzw. erste Näherung in sich schließt, wie weiter unten an dem Beispiel der Zerstreuung der α-Strahlen gezeigt werden wird. Die Gleichung werde noch dem Falle zweidimensionaler symmetrischer Fehler angepaßt, welcher an zwei Beispielen näher erörtert werden soll.

Es sei $m = 2$, und p_ν hänge nur von $(u^2 + v^2)$ ab. Setzt man

$$u = \Theta \cos\varphi; \quad v = \Theta \sin\varphi,$$
$$\alpha = \sigma \cos\psi; \quad \beta = \sigma \sin\psi,$$
$$2\pi\Theta p_\nu(\Theta) = p'_\nu(\Theta)$$

(wo $p'_\nu d\Theta$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß Θ in dem infinitesimalen Ring $d\Theta$ liegt), so wird das Produkt unter dem Integralzeichen:

$$\prod = \prod \frac{1}{2\pi} \int\limits_0^{2\pi} \int\limits_0^{\infty} d\Theta\, d\varphi\, e^{-i\Theta\sigma\cos(\varphi - \psi)} p'_\nu(\Theta).$$

Nun ist

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\varphi\, e^{-it\cos(\varphi-\psi)} = J(-t) = J(t)$$

die Besselsche Funktion nullter Ordnung, also:

$$\Pi = \prod \int_0^\infty d\Theta\, J(\Theta\sigma)\, p'_\nu(\Theta).$$

Setzt man weiter

$$x = \Omega\cos\chi;\quad y = \Omega\sin\chi,$$

so wird:

$$p = \frac{1}{4\pi^2}\int_0^{2\pi}\int_0^\infty d\sigma\, d\chi\, \sigma\, e^{i\Omega\sigma\cos(\chi-\psi)}\Pi$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty d\sigma\,\sigma\, J(\Omega\sigma)\prod_{\nu=1}^{n}\int_0^\infty d\Theta\, J(\Theta\sigma)\, p'_\nu(\Theta). \tag{3}$$

2. Gelegentlich der Diskussion des Gaußschen Fehlergesetzes (I, § 7) wurde unter anderem gezeigt, daß in einem von parallelen, gleich starken elektrischen Dipolen unregelmäßig erfüllten Raume für die Schwankungen der Feldstärke nicht das Gaußsche Gesetz gilt. Das wirkliche Verteilungsgesetz liefert unmittelbar die Gleichung (3), wenn man sich auf die Komponenten ⊥ zur Richtung der Dipolmomente beschränkt. Bezeichnet M das Moment eines Dipoles, so findet man leicht, daß das Volumen, innerhalb dessen ein Dipol liegen muß, um in einem gegebenen Punkte eine transversale Komponente $> \Theta$ hervorzurufen,

$$V = \frac{2\pi M}{3\Theta}$$

ist. Das Differential dieses Volumens

$$-dV = \frac{2}{3}\pi M \frac{d\Theta}{\Theta^2}$$

fassen wir als Elementarfehlerquelle auf, welche die Fehler

Θ mit der Wahrscheinlichkeit $N\,dV$

0 „ „ „ $1 - N\,dV$

verursacht, wenn N die Verteilungsdichte der Dipole ist. Damit wird, wenn man

$$\frac{2}{3}\pi N M = C$$

setzt, wegen $J(0) = 1$:

$$\Pi = \prod_\Theta \left[C\frac{d\Theta}{\Theta^2}J(\Theta\sigma) + \left(1 - C\frac{d\Theta}{\Theta^2}\right)\right] = \exp\left\{-C\int_0^\infty \frac{d\Theta}{\Theta^2}[1 - J(\Theta\sigma)]\right\}$$

oder, da

$$\int_0^\infty \frac{dt}{t^2}[1 - J(t)] = 1$$

ist:

$$\prod = e^{-C\sigma}.$$

Schreibt man $J(\Omega\sigma)$ wieder aus, so folgt:

$$p = \frac{1}{4\pi^2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty d\sigma\, \sigma\, e^{(i\Omega\cos\varphi - C)\sigma} = \frac{C}{2\pi(\Omega^2 + C^2)^{3/2}}. \tag{4}$$

Dies ist das Verteilungsgesetz für die Querkomponente Ω der Feldstärke in unserem Medium. Der wahrscheinlichste Wert Λ von Ω ergibt sich aus der Gleichung:

$$\frac{d}{d\Omega}(\Omega p) = 0$$

zu

$$\Lambda = \frac{C}{\sqrt{2}} = \frac{\pi}{3}\sqrt{2}\,NM, \tag{5}$$

also proportional N. Würde das Gaußsche Gesetz gelten, so wäre Λ proportional $\sqrt{N}$; hierin zeigt sich wohl am deutlichsten die Abweichung von diesem. Man kann (5) noch in eine anschaulichere Form bringen, wenn man die aus der Molekulartheorie der Dielektrika bekannte Beziehung zwischen dem mittleren Moment pro Volumeinheit (NM), der mittleren (zu M parallelen) Feldstärke E und der Dielektrizitätskonstante ε heranzieht:

$$NM = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E.$$

So wird:

$$\frac{\Lambda}{E} = \frac{\varepsilon - 1}{6\sqrt{2}}.$$

Ist $\varepsilon - 1$ klein, so ist Λ/E der wahrscheinlichste Winkel der genauen (mikroskopischen) Feldstärke mit der mittleren Feldstärke.

Dasselbe Verteilungsgesetz (4) gilt auch für die Kraft in einer Ebene, welche Attraktionszentren in gleichmäßig unregelmäßiger Verteilung enthält.

3. Für das Problem der Zerstreuung der α-Strahlen durch schweratomige Substanzen ist

$$p'_\nu(\Theta)\,d\Theta = \begin{cases} 2\pi N x \varrho\, d\varrho & \text{für } \Theta = \frac{aZ}{\varrho}\left(1 - \frac{\varrho^2}{R^2}\right)^{3/2} \\ 1 - 2\pi N x \varrho\, d\varrho & \;\;,\;\; \Theta = 0 \end{cases}$$

zu setzen (vgl. II, § 2), wo Z die Ordnungszahl, R der Radius, N die Verteilungsdichte der zerstreuenden Atome, x die Schichtdicke, a eine Strecke ist, welche für RaC-Strahlen gleich $3{,}75 \cdot 10^{-14}$ ist, während ϱ der Radius des als Elementarvolumen betrachteten unendlich dünnwandigen Hohlzylinders ist. Damit wird, wenn von jetzt ab Θ die oben angegebene Funktion von ϱ bedeutet:

$$\Pi = \prod_{\varrho} \left\{1 - 2\pi N x \varrho\, d\varrho\, [1 - J(\Theta\sigma)]\right\} = \exp\left\{-2\pi N x \int_{\varrho_1}^{R} \varrho\, d\varrho\, [1 - J(\Theta\sigma)]\right\},$$

wo ϱ_1 die größte Entfernung ist, in welcher das α-Teilchen am Atomkern vorbeifliegen kann, ohne daß seine Ablenkung zu der Häufigkeit kleiner Gesamtablenkungen wesentlich beiträgt. Die genaue Verteilungsfunktion würde man mit $\varrho_1 = 0$ erhalten, doch begnügen wir uns im Interesse der Übersichtlichkeit des Resultates mit der schon ermittelten Größenordnung von einigen 10^{-11} cm für ϱ_1. Indem man J in die bekannte Reihe entwickelt, wird

$$\begin{aligned}\Pi &= \exp\left[-2\pi N x \int \varrho\, d\varrho \left(\frac{\Theta^2\sigma^2}{2^2} - \frac{\Theta^4\sigma^4}{2^2 \cdot 4^2} + \frac{\Theta^6\sigma^6}{2^2 \cdot 4^2 \cdot 6^2} - \cdots\right)\right] \\ &= e^{-c\sigma^2}(1 + c'\sigma^4 - c''\sigma^6 + \cdots),\end{aligned}$$

wo

$$c = \frac{\pi}{2} N x \int \Theta^2 \varrho\, d\varrho; \quad c' = \frac{\pi}{32} N x \int \Theta^4 \varrho\, d\varrho; \quad c'' = \frac{\pi}{1152} N x \int \Theta^6 \varrho\, d\varrho; \text{ usw.}$$

Wir schreiben nach (3):

$$p = p^{(0)} + p' - \cdots$$

$$p^{(0)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\sigma\, \sigma\, J(\Omega\sigma)\, e^{-c\sigma^2}; \quad p' = \frac{c'}{2\pi} \int_0^\infty d\sigma\, \sigma^5 J(\Omega\sigma)\, e^{-c\sigma^2}; \text{ usw.}$$

und finden, wenn wir J wieder ausschreiben:

$$p^{(0)} = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} d\psi\, d\sigma\, \sigma\, e^{i\Omega\sigma\cos\psi - c\sigma^2},$$

und wenn wir

$$\sigma\cos\psi = \alpha; \quad \sigma\sin\psi = \beta$$

wieder einführen:

$$p^{(0)} = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{\infty} d\alpha\, d\beta\, e^{i\Omega\alpha - c(\alpha^2 + \beta^2)} = \frac{1}{4\pi c} e^{-\frac{\Omega^2}{4c}}.$$

Dies ist das Gaußsche Gesetz, welches in der Tat die Verteilung in erster Annäherung wiedergibt. Für die wahrscheinlichste Ablenkung würde sich in dieser Annäherung ergeben:

$$\lambda^{(0)} = \sqrt{2c}$$

in Übereinstimmung mit dem früher gefundenen Werte [II, Gleichung (6)]. Für das erste Zusatzglied findet man auf gleiche Weise:

$$p' = \frac{c'}{2\pi c^3}\left(1 - \frac{\Omega^2}{2c} + \frac{\Omega^4}{32c^2}\right) e^{-\frac{\Omega^2}{4c}}.$$

Berechnet man unter Hinzunahme dieses Gliedes, d. h. aus der Gleichung:

$$\frac{d}{d\Omega}(\Omega p^{(0)} + \Omega p') = 0$$

den wahrscheinlichsten Wert λ' der Gesamtablenkung Ω für die früher zugrunde gelegte Goldfolie von $4 \cdot 10^{-4}$ cm Dicke und RaC-Strahlen, so ergeben sich für verschiedene ϱ_1 die Werte der Tabelle, die zum

$\varrho_1 \cdot 10^{11}$	$\lambda^{(0)} \cdot 10^2$	$\lambda' \cdot 10^2$
10	5,24	5,16
5	5,67	5,54
3	5,98	5,70
2	6,20	5,68

Vergleich auch die früher berechneten Werte von $\lambda^{(0)}$ enthält. Man erkennt, daß λ' sich schon viel bestimmter einem Grenzwert nähert als $\lambda^{(0)}$. Für noch kleinere ϱ_1 wächst sehr rasch die Bedeutung der höheren Zusatzglieder $p''\ldots$ Man kann dem Einfluß der kleineren ϱ, d. h. der großen Einzelablenkungen, welcher, wie ebenfalls früher gezeigt, nur klein ist, durch eine Reihe weiterer Zusatzglieder berücksichtigen, welche sich ebenso wie die ersten herleiten lassen, aber weniger einfach zu berechnen sind; das erste derselben wäre:

$$-Nx\int d\sigma\,\sigma\,J(\Omega\sigma)e^{-c\sigma^2}\left\{\int_0^{\varrho_1}\varrho\,d\varrho\,[1 - J(\Theta\sigma)]\right\}.$$

Alles in allem zeigt sich, daß die „wahrscheinlichste Ablenkung" eine recht kompliziert zusammengesetzte Größe ist, und daß einfache und exakt gültige Beziehungen für sie nicht zu erwarten sind.

Es sei noch bemerkt, daß Zusatzglieder der ersten Art zum Gaußschen Gesetz, welche sich natürlich auch leicht in allgemeiner Form aus dem allgemeinen Fehlergesetz (2) herleiten lassen, bereits früher angegeben worden sind: das erste schon von Poisson, weitere z. B. von Edgeworth [1]); vgl. auch die Brunssche Darstellung willkürlicher Verteilungsfunktionen [2]).

---

[1]) F. Y. Edgeworth, Cambr. Trans. **20**, 36 u. 113, 1905.

[2]) Siehe z. B. E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung I, 3. Aufl., S. 418.

Sind die symmetrischen Elementarfehler Θ nur je eines Einzelwertes Θ_ν fähig, so haben wir das sogenannte „Problem der Irrfahrt“ vor uns, welches zuletzt von Pólya[1]) behandelt worden ist. In unserer Gleichung (3) wird in diesem Falle einfach $\Pi = \Pi J(\Theta_\nu \sigma)$; damit geht diese in die Gleichung (9) der Arbeit von Pólya über.

Zusammenfassung. Das allgemeine Verteilungsgesetz für die resultierenden Fehler einer beliebigen Anzahl beliebig gegebener unabhängig zusammenwirkender Fehlerquellen wird hergeleitet und angewandt auf die Schwankungen der elektrischen Feldstärke in einem isotropen Dielektrikum und auf die Zerstreuung der α-Strahlen. Im ersteren Falle ergibt sich ein einfaches, vom Gaußschen völlig abweichendes Verteilungsgesetz, im letzteren zwei Reihen von Zusatzgliedern zu dem in erster Näherung gültigen Gaußschen Gesetz.

Charlottenburg, den 17. Februar 1921.

---

[1]) G. Pólya, Mitt. d. Phys. Ges. Zürich **19**, 75, 1919; dort weit. Lit.

Über die Bestimmung der Permeabilität paramagnetischer Körper mit der Wheatstoneschen Brücke.

Von G. Falckenberg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 22. Februar 1921.)

§ 1. Ziel der Untersuchung. Eine Methode zur Messung der Permeabilität von verdünnten Salzlösungen in schwachen Feldern ist von Heydweiller[1]) angegeben. Sie beruht auf Änderung der Selbstinduktion durch Einführung von Salzlösungen in Drahtspulen. Diese Änderung wird in einer Wheatstoneschen Brückenanordnung gemessen. Durch Zusatzwiderstände zum Brückendraht erreichte Heydweiller eine hohe Empfindlichkeit. Die Vorbedingung zu einer noch weiteren Steigerung der Empfindlichkeit schien mir nun zunächst die Beseitigung der durch die Person des Beobachters hervorgerufenen Kapazitätsstörungen zu sein, deren Einfluß ich schon in einer früheren Veröffentlichung[2]) dargelegt habe. Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit werden demgemäß für hochempfindliche Brückenschaltungen Verbesserungen angegeben, welche Kapazitätsstörungen beseitigen. Im zweiten Teil werden eine Reihe paramagnetischer Salzlösungen untersucht auf die Abhängigkeit des spezifischen Magnetismus von der Konzentration und von der Frequenz des zum Betreiben der Brücke benutzten Wechselstromes.

I. Versuchsanordnung.

§ 2. Erste Form der Brückenanordnung. Zu meinen Messungen benutzte ich die gleiche Brücke, welche Philipp[3]) in seiner Rostocker Dissertation beschreibt. In der Figur sind $S_1 S_2$ auf Bechergläser gewickelte Drahtspulen, $Z_1 Z_2$ Zusatzwiderstände (praktisch kapazitäts- und selbstinduktionsfrei), $C_1 C_2$ Schleifkontakte, an welche das Telephon angeschlossen war. 1 mm Verschiebung des Schleifkontaktes C_1 entsprach einer Änderung des Widerstandes oder der Selbstinduktion von $6 \cdot 10^{-7}$. In beide Drahtspulen wurden Reagenzgläser gesetzt. Ein Reagenzglas enthielt die zu untersuchende

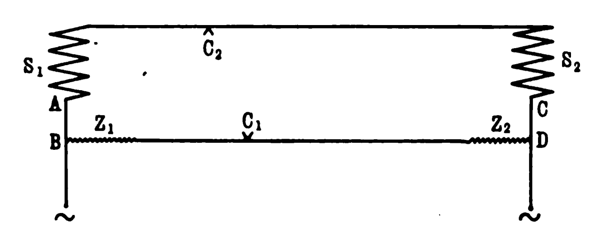
---

[1]) A. Heydweiller, Boltzmann-Festschrift, S. 4, 1903.

[2]) G. Falckenberg, Ann. d. Phys. 61, 167, 1920.

[3]) Paul Philipp, Diss. Rostock 1914. Genaue Beschreibung dieser Brücke siehe R. H. Weber, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 12, 83, 1915.

Flüssigkeit, das andere destilliertes Wasser. Beide Spulen, Bechergläser und Reagenzgläser hatten möglichst gleiche Dimensionen. Um kleine Dimensionsunterschiede zu eliminieren, wurden zuerst die Reagenzgläser gegen die Spulen, dann der Inhalt der Reagenzgläser gewechselt. Die durch Einführung der Reagenzgläser erhaltenen Verschiebungen wurden gemittelt. Die hauptsächlichsten Mängel der Philippschen Anordnung bestanden erstens in der Wanderung der



Minimumstellung, hervorgerufen durch Schwankungen der mittleren Stromstärke des zum Betriebe der Brücke benutzten unterbrochenen Stromes, zweitens in Kapazitätsstörungen, bedingt durch den Beobachter.

§ 3. Verbesserungen der bisherigen Anordnung. Die erste bereits von H. Joachim[1]) und mir (l. c.) beschriebene Verbesserung bestand in Ersetzen des unterbrochenen Gleichstroms durch Wechselstrom hoher Konstanz, wie er leicht mittels Glühkathoden-Röhrensender[2]) zu erzeugen ist. Die benutzten Frequenzen betrugen rund 1000 und 12000. Hierdurch wurde das früher durch Schwankungen der mittleren Stromstärke so lästige Wandern der Minimumstellung des Schleifkontaktes vermieden. Nun mußten die die Meßresultate fälschenden Kapazitätsänderungen durch den Beobachter vermieden werden. Beide Schleifkontakte wurden durch Schnursteuerung aus 2 m Entfernung bedient. Der Telephonstrom wurde durch geeignete Röhrenverstärker so verstärkt, daß der Beobachter sich dem mit einem Schalltrichter versehenen Telephon nur auf 2 m zu nähern brauchte, um das Minimum auf 1 mm genau einstellen zu können. Für hohe Frequenzen jenseits der Hörbarkeitsgrenze wurde die bereits von H. Joachim (l. c.) beschriebene Überlagerungsschaltung benutzt. Wie nötig die Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung von Kapazitätsstörungen sind, zeigt folgender Versuch. Bereits eine Annäherung des Beobachters auf 1 m Abstand an die Brücke bewirkte eine meßbare Verschiebung der Minimumstellung des Schleifkontaktes

[1]) H. Joachim, Ann. d. Phys. **60**, 582, 1919.
[2]) Schaltung siehe G. Falckenberg (l. c.).

(Frequenz 12000). Eine Verschiebung des Minimums um 200 mm trat ein, falls die Hand der Brücke auf einige Zentimeter genähert wurde.

Nun wurden mit Manganonitratlösungen mehrere Meßreihen ausgeführt, die beträchtlich voneinander abwichen. Zur Prüfung der Vermutung: Kapazitätsstörungen infolge Verschiebung der Schleifkontakte möchten die Ursache sein, wurde zwischen AB ein Variometer und zur Kompensation zwischen CD eine entsprechende Selbstinduktion geschaltet. Das Variometer bestand aus zwei Spulen, von denen die innere drehbar angeordnet war. Die Windungszahl der Spulen betrug je sechs, der äußere (innere) Durchmesser 135 mm (120 mm). Vorher wurde das Variometer in einer anderen 90 mal weniger empfindlichen Brückenanordnung mit der Kompensationsspule ohne Einschaltung der Becherspulen verglichen. Es wurde festgestellt, daß die Drehung des Variometers proportional der Änderung seiner Selbstinduktion gesetzt werden durfte, falls der Winkel zwischen beiden Windungsebenen nur wenige Grade von 90° abwich. Danach wurde in der ursprünglichen (Philippschen) Brücke festgestellt, daß die Verschiebung des Schleifkontaktes nicht proportional der Drehung des Variometers, also auch nicht proportional der Änderung der Selbstinduktion war. Es bestätigte sich die Vermutung: Die Verschiebung des Schleifkontaktes darf in einer derartig empfindlichen Anordnung nicht proportional der Änderung der Selbstinduktion gesetzt werden, anderenfalls können die Meßresultate bis 15 Proz. fehlerhaft sein. Aus diesem Grunde wurde die durch Einführung der mit Salzlösungen gefüllten Reagenzgläser in die Becherspulen bedingte Änderung der Selbstinduktion durch Drehung des Variometers kompensiert und hierdurch gemessen.. Die Stellung der Schleifkontakte wurde also in der endgültigen Versuchsanordnung während der Messung nicht geändert. Die Einstellung des Variometers geschah durch Schnurübertragung aus 1,5 m Entfernung und wurde durch Poggendorffsche Spiegelablesung gemessen. Neue Meßreihen zeigten untereinander jetzt nur noch Abweichungen unter 0,5 Proz., die nachweislich in der Hauptsache durch kleine Temperaturschwankungen hervorgerufen wurden.

II. Ergebnisse.

§ 4. Vorbemerkungen. Die Lösungen wurden durch Verdünnung mit destilliertem Wasser aus derselben Stammlösung hergestellt. Aus dem gemessenen Variometerwinkel „d“ ergab sich die spezifische Suszeptibilität $\varkappa$ des gelösten Salzes durch die den



Diamagnetismus des Wassers ($\varkappa = 0{,}72 . 10^{-6}$) berücksichtigende Beziehung [1])

$$10^3 \varkappa = C \frac{d}{g} - 0{,}72 . 10^{-3} \frac{1 + g - s}{g}.$$

Hierin und in den nachstehenden Tabellen bedeuten

M = Molekulargewicht des Salzes.
s = spezifisches Gewicht der Lösung.
g = Anzahl der Gramm Salz in 1 cm³ Lösung.
$\varkappa$ = die auf die Masseneinheit bezogene, gegen Vakuum gemessene spezifische Suszeptibilität.
m = Anzahl der Gramm-Mol in 1 Liter Lösung.
$M\varkappa$ = den Molekularmagnetismus.
d = Drehung des Variometers.
C = eine Proportionalitätskonstante.

C ist empirisch zu bestimmen. Als Eichflüssigkeit wurde $FeCl_3$ benutzt, weil sein Molekularmagnetismus durch zahlreiche Messungen ziemlich zuverlässig bestimmt ist und sich derselbe im Feldbereich von 0,1 bis 40000 CGS als praktisch konstant erwiesen hat [2]). C wurde dadurch festgelegt, daß der Molekularmagnetismus der von mir benutzten konzentriertesten $FeCl_3$-Lösung I, für $t = 18^0$, $= 142 . 10^{-4}$ gesetzt wurde. Hiermit ist auch der Umrechnung des Molekularmagnetismus von der Beobachtungstemperatur 14° auf die Vergleichstemperatur 18° nach dem Curieschen Gesetz $\left(\varkappa = \frac{\text{Const}}{T}\right)$ Rechnung getragen.

§ 5. **Tabellen.** Die Ergebnisse für vier $Mn(NO_3)_2$-Lösungen enthält Tabelle 1.

Tabelle 1. $Mn(NO_3)_2$, $M = 179{,}0$, Frequenz = 1000, $t = 18^0$, $H_{max} = 10$ Gauß.

Lösung	g	d	$\varkappa . 10^6$	$\varkappa . M . 10^4$
I	0,7873	801	77,8	139,3
II	5919	607	78,3	140,2
III	3501	357	77,9	139,4
IV	1856	190	78,2	140,0
		Mittelwert	78,1	139,7

Die Maximalabweichungen des $M\varkappa$ der einzelnen Lösungen vom Mittelwert betragen 0,4 Proz. Der mit den gleichen Lösungen für Hochfrequenz ($n = 12000$) ermittelte $M\varkappa$ zeigte innerhalb der Fehler-

[1]) Ableitung der Formel siehe Philipp (l. c.).
[2]) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. 12, 608, 1903.

grenzen von $^{1}/_{2}$ Proz. dieselben Resultate wie bei Niederfrequenz ($n = 1000$). Im Bereich der untersuchten Konzentration zeigte also der Molekularmagnetismus von $Mn(NO_3)_2$ sich unabhängig von Konzentration und Frequenz. Anders verhält sich $FeCl_3$, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2. $FeCl_3$, $M = 162{,}2$, $t = 18^0$, $H_{max} = 10$ Gauß.

Lösung	g	Niederfrequenz		Hochfrequenz	
		$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot M \cdot 10^4$	$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot M \cdot 10^4$
I	0,6114	87,6	142,0	89,0	144,3
II	3028	87,1	141,2	88,5	143,6
III	1529	86,8	140,7	87	142
IV	0744	85	138	—	—
V	0360	86	139	—	—

Für Niederfrequenz zeigt $M\varkappa$ von $FeCl_3$ eine deutliche Abnahme mit der Verdünnung. Die Hochfrequenzwerte des $M\varkappa$ zeigen fast denselben Gang. Die Werte liegen durchweg höher als für Niederfrequenz. Mit zunehmender Verdünnung der Lösungen sinkt die Genauigkeit der ermittelten Werte von $M\varkappa$, da für kleine d die Beobachtungsfehler beträchtlich werden. Die Hochfrequenzwerte für $FeCl_3$ bedürfen der Nachprüfung, da nur eine Meßreihe vorliegt. An dieser Stelle erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Oppermann meinen Dank auszusprechen für seine experimentelle Hilfe, besonders bei Ausführung von Kontrollmessungen.

§ 6. Auszug aus der Dissertation[1]) von Herrn Oppermann. Herr Oppermann untersuchte weitere Lösungen. Tabelle 3 enthält einen Auszug aus seiner Dissertation, ergänzt durch eigene Messungen.

Tabelle 3. Frequenz = 1500, $t = 18^0$, $H_{max} = 10$ Gauß.

Salz	Zahl der Lösungen	Molare Konzentration	Mittelwerte			
			$\varkappa \cdot 10^6$	$\varkappa \cdot M \cdot 10^4$	$\varkappa_1 \cdot 10^6$	$\varkappa_1 \cdot M \cdot 10^4$
$Mn(NO_3)_2$	7	4,3—0,20	81,7	146	78,1	139,7
$CoCl_2$	7	3,2—0,47	83,1	108	79,4	103
$NiCl_2$	6	3,4—0,27	36,4	47	34,8	45
$CoBr_2$	5	2,1—0,14	48,9	107	46,8	102
$FeSO_4$	5	1,4—0,20	76,7	116	73,3	111

Die Messungen wurden bei 14^0 ausgeführt. Die Bestimmungen von $\varkappa$ und $M\varkappa$ sind relativ. Zur Festsetzung der absoluten Werte

[1]) R. Oppermann, Über Molekularmagnetismus und Konzentration von Lösungen paramagnetischer Salze. Diss. Rostock 1920.

bezog sich Oppermann auf den von Philipp (l. c.) für eine Normallösung von $Mn(NO_3)_2$ für $t = 18^0$ bestimmten Molekularmagnetismus $M\varkappa = 146.10^4$, der wiederum von Philipp durch Vergleich mit $FeCl_3$-Lösungen gewonnen wurde. In den beiden letzten Spalten der Tabelle 3 habe ich die von Oppermann ermittelten Werte auf den von mir gefundenen mittleren $M\varkappa$ von $Mn(NO_3)_2$ umgerechnet. Mit Hilfe einer neuen Brücke und neuen $FeCl_3$- und $Mn(NO_3)_2$-Lösungen bestätigte sich neuerdings der von mir angegebene Wert des $M\lambda$ von $Mn(NO_3)_2$. Oppermann diskutiert die Resultate folgendermaßen: „Die Abweichungen der mit der Frequenz 1520 bestimmten Magnetisierungszahlen sind von denen, die mit der Frequenz 11700 gewonnen sind, im allgemeinen unerheblich. Nur beim Ferrosulfat differieren die gefundenen Werte um fast 3 Proz." „Wir gelangen zu dem Schlußsatz: Die Magnetisierung der Lösungen innerhalb der eingehaltenen Konzentration und Genauigkeitsgrenzen ist von dem Molekularzustande des Salzes unabhängig."

§ 7. **Diskussion.** Oppermanns und meine Messungen bestätigen die Angaben von Philipp (l. c.) nicht. Philipp findet z. B. eine Abhängigkeit von der Konzentration von $Mn(NO_3)_2$. So wurden als exstremste Werte für eine 4,9 molare Lösung $\varkappa = 10^6 = 72{,}8$ und für 0,61 molare der Wert 82,2 [1]) ermittelt. Auch das von Philipp mit zunehmender Verdünnung zuerst beobachtete Anwachsen, dann Abnehmen des $\varkappa$ wurde von uns nicht bestätigt. Die von uns ermittelten Werte dürften wohl die richtigeren sein, da uns eine verfeinerte Meßanordnung zur Verfügung stand. Ferner möchte ich unsere für schwache Felder (etwa 10 Gauß) ermittelten Resultate mit einigen neueren Arbeiten von Cabrera und Moles [2]) vergleichen. Cabrera und Moles untersuchten Salzlösungen in starken Feldern nach der Quinckeschen Steighöhenmethode. Der von mir für $FeCl_3$ für Niederfrequenz beobachtete Gang des $\varkappa$ entspricht den Messungen von Cabrera und Moles. Sie fanden erstens für stark verdünnte Lösungen eine beträchtliche Zunahme des $\varkappa$ mit zunehmender Konzentration, zweitens für größere Konzentrationen (wie ich sie benutzte) nähert sich $\varkappa$ asymptotisch einem Maximum. Die Forscher erklären diesen Gang durch Hydrolyse. $FeCl_3$ neigt besonders stark zur Hydrolyse [3]). Für die von uns untersuchten Mn-, Co- und Ni-Salze ist die Hydrolyse innerhalb der benutzten Konzentrationen unbeträchtlich. Daher wurde von uns für diese Salze

---

[1]) Einen Auszug der Philippschen Dissertation enthält die Abhandlung von Weber (l. c.) u. A. Heydweiller, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1120, 1913.

[2]) B. Cabrera und Moles, Arch sc. phys. et nat. (4) **35**, 425, 1913.

[3]) Vgl. Landolt und Börnsteinsche Tabellen, 4. Aufl., S. 1191.

auch kein Gang des $\varkappa$ beobachtet. Daher fanden Cabrera und Moles [1]) in starken Feldern für den Molekularmagnetismus von $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$, $NiSO$ und $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ nur geringe Abhängigkeit von der Konzentration, die meiner Ansicht nach auf Beobachtungsfehlern beruht, da ja nur eine einzige Meßreihe vorliegt. Dasselbe gilt für die Untersuchungen von A. Piccard und Cherbuliez für $Cu(NO_3)_2$ [2]). Mit einer Reihe älterer Arbeiten stehen unsere Beobachtungen im Widerspruch. Eine übersichtliche Zusammenstellung dieser älteren Arbeiten enthält die Abhandlung von Weber über „Magnetische Eigenschaften der Salze" (l. c.). Unsere Beobachtungen bestätigen also für schwache Felder und wenig hydrolysierte Salze das Wiedemannsche Gesetz: Der Magnetismus der gelösten Salze ist proportional dem in der Raumeinheit enthaltenen Salzgewichte. Über die Abhängigkeit des spezifischen Magnetismus von Salzlösungen von der Feldstärke werde ich, nach Beendigung weiterer Versuche, an anderer Stelle berichten.

§ 8. Zusammenfassung. 1. Es wurden Verbesserungen der Apparatur von Heydweiller zur Vergleichung von Selbstinduktionen in hochempfindlichen Wheatstoneschen Brückenschaltungen angegeben, welche eine Reihe von Fehlerquellen beseitigen.

2. Es wurden wässerige Lösungen von $Mn(NO_3)_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $FeSO_4$ und $FeCl_3$ teils von Herrn Oppermann, teils von mir untersucht. Es wurde festgestellt, daß innerhalb des beobachteten Konzentrationsbereiches und einer Fehlergrenze von 0,5 Proz. der Molekularmagnetismus der untersuchten Salze, dem Wiedemannschen Gesetz entsprechend, unabhängig von der Konzentration ist. Eine Ausnahme bildet das stark hydrolysierbare $FeCl_3$.

3. Die Abweichungen des mit der Frequenz 12000 und 1000 ermittelten Molekularmagnetismus lagen innerhalb der Beobachtungsfehler, mit Ausnahme der beiden für Hochfrequenz noch nachzuprüfenden Eisensalze.

Dem Direktor des hiesigen Instituts, Herrn Prof. Heydweiller, bin ich für die Überlassung der Apparate und für wertvolle Winke zu großem Dank verpflichtet.

Rostock, Physikalisches Institut, Februar 1921.

---

[1]) B. Cabrera und Moles, Arch. sc. phys. et nat. (4) **37**, 330, 1914 und **40**, 248, 1915.

[2]) A. Piccard und Cherbuliez, Arch. sc. phys. et nat. (4) **42**, 324, 1915.

Über positiv zusammenhängende, negativ zusammenhängende und natürliche Strahlung[1]).

Von **Erich Kretschmann.**

(Eingegangen am 24. Februar 1921.)

Inhalt: Im folgenden sollen der Begriff und die Hypothese der „natürlichen Strahlung" mathematisch vereinfacht und physikalisch verständlicher gemacht werden. Als ideeller Intensitätsmesser der Strahlung dient der stetig emittierende und absorbierende Plancksche Oszillator[2]) und als Darstellungsmittel Fouriersche Integrale, die im Gegensatz zu der bisher üblichen Darstellungsweise[3]) nur über so große (makroskopisch kurze) Zeitabschnitte erstreckt werden, wie sie zur Intensitätsbestimmung nötig sind. Das bietet den Vorteil unmittelbaren Zusammenhanges der Fourierschen und der physikalischen spektralen Zerlegung der Strahlung, der bei allzu weiter Ausdehnung der Integrationsgrenzen naturgemäß verloren geht.

Mittels der im ersten Abschnitte eingeführten Begriffe der bezüglich einer Frequenz „positiv zusammenhängenden", „negativ zusammenhängenden" oder „unzusammenhängenden" Schwingung und einer Neuintegration der Bewegungsgleichung des Planckschen Oszillators im zweiten Abschnitt, die sowieso notwendig war, weil das bekannte Plancksche Integral in einem ohne weiteres nicht abschätzbaren Maße gegen das Kausalitätsprinzip verstößt, läßt sich im dritten Abschnitt die Energiebilanz des Oszillators in einem Strahlungsfelde gegebener Intensität äußerst einfach aufstellen und (im vierten Abschnitt) die Wirkung der drei oben genannten möglichen Formen der erregenden Schwingung unmittelbar übersehen. Die „natürliche" Strahlung stellt sich dabei einfach als hinreichend unzusammenhängende Strahlung dar und erscheint damit nicht nur wie bisher als eine mathematisch ausgezeichnete Strahlungsform, sondern vor allem auch, wie zum Schluß ausgeführt wird, als die Strahlungsform, welche ihrem Namen entsprechend von der Natur beim Wärmegleichgewicht und im gewissen Grade auch sonst mit Notwendigkeit verwirklicht wird.

---

[1]) Die Abhandlung ist dem Inhalte nach einzelnen Teilen der Königsberger Habilitationsschrift des Verf., „Der Plancksche Oszillator im Strahlungsfelde", (März 1920) entnommen.

[2]) M. Planck: „Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung", 1. Aufl. Leipzig 1906, S. 100 ff. Im folgenden unter l. c. angeführt.

[3]) Vgl. M. Planck, l. c., § 175, S. 187 ff. oder Enz. d. math. Wiss., W. Wien 5, 23, Nr. 4, III; M. v. Laue 5, 24, Nr. 27 ff., S. 400.

I. Zusammenhängende und unzusammenhängende Schwingungen.

a) **Die drei Arten des Phasenzusammenhanges.** Es sei irgend eine Zeitfunktion $f(t)$, z. B. eine elektrische Feldkomponente, in dem Zeitabschnitt t_1 bis t_2 durch:

$$f(t) = \int_0^\infty dw\, C_w \cos(wt - \vartheta_w) \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} A_w &= C_w \cos\vartheta_w = \frac{1}{\pi}\int_{t_1}^{t_2} f(t)\cos wt\, dt \\ B_w &= C_w \sin\vartheta_w = \frac{1}{\pi}\int_1^2 f(t)\sin wt\,.\,dt \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

in Fouriersche Teilschwingungen zerlegt, so wird die Gesamtintensität der Schwingung

$$J = \frac{1}{t_2 - t_1}\int_{t_1}^{t_2} f(t)^2\, dt \tag{3}$$

spektral zerlegt durch:

$$J = \frac{\pi}{t_2 - t_1}\int_0^\infty C_w^2\, dw = \int_0^\infty J_w\, dw. \tag{4}$$

Bildet man für zwei verschiedene Zeitabschnitte $\tau_1 = t_2 - t_1$ und $\tau_2 = t_3 - t_2$ und für ihre Summe $\tau_1 + \tau_2 = t_3 - t_1$ die Größen A_w, B_w und C_w, so folgt aus (2):

$$C_w^2(\tau_1 + \tau_2) = C_w^2(\tau_1) + C_w^2(\tau_2) + 2\,C_w(\tau_1)\,.\,C_w(\tau_2)\cos(\vartheta_1 - \vartheta_2), \tag{5}$$

wo ϑ_1 und ϑ_2 die für τ_1 und τ_2 geltenden Phasenkonstanten sind.

Wir nennen jetzt die Schwingungen $f(t)$ der Zeitabschnitte τ_1 und τ_2 bezüglich der Frequenz w im Falle

$$\text{I.}\quad \cos(\vartheta_1 - \vartheta_2) = 0 \quad C_w^2(\tau_1 + \tau_2) = C_w^2(\tau_1) + C_w^2(\tau_2)$$

„unzusammenhängend“, im Falle

$$\text{II.}\quad \cos(\vartheta_1 - \vartheta_2) > 0 \quad C_w^2(\tau_1 + \tau_2) > C_w^2(\tau_1) + C_w^2(\tau_2)$$

„positiv zusammenhängend“ und im Falle

$$\text{III.}\quad \cos(\vartheta_1 - \vartheta_2) < 0 \quad C_w^2(\tau_1 + \tau_2) < C_w^2(\tau_1) + C_w^2(\tau_2)$$

„negativ zusammenhängend“.

b) **Unzusammenhängende Schwingungen.** Es ist anschaulich klar, daß Fall I schon bei drei verschiedenen Zeitabschnitten τ_1, τ_2, τ_3 nicht mehr für alle Abschnittspaare τ_h, τ_k zugleich gelten und

daher nur für die Mittelwerte der C_w^2 allgemeine Bedeutung haben kann. Gemittelt kann werden über verschiedene Funktionen $f(t)$, verschiedene Zeitabschnitte τ_h oder verschiedene Frequenzen w.

Trotzdem ist Fall I der eigentliche Normalfall. Denn erstens wird nur in diesem Falle bei stationärem Zustande bezüglich w — $C_w^2(\tau_h) = C_w^2(\tau_k)$ für $\tau_h = \tau_k$ — die Intensität der Frequenz w $J_w = \frac{\pi \cdot C_w^2(\tau)}{\tau}$ im Mittel unabhängig von τ, während sie mit wachsendem τ im Falle II zunimmt und im Falle III abnimmt.

Zweitens aber ist im Mittel über alle Frequenzen jede beliebige Schwingungsform $f(t)$ unzusammenhängend, denn nach (4) und (3) gilt für hinreichend großes Ω mit beliebiger prozentualer Genauigkeit stets:

$$\frac{1}{\Omega}\int_0^\Omega dw\, C_w^2(\tau_1+\tau_2) = \frac{1}{\Omega}\int_0^\Omega dw\,\{C_w^2(\tau_1) + C_w^2(\tau_2)\}. \tag{6}$$

c) Der Ausgleich positiven und negativen Zusammenhanges bei Überlagerung von Schwingungen. Als Beispiel für die gegenseitige Ergänzung positiv zusammenhängender und negativ zusammenhängender Teilschwingungen in jeder beliebigen Gesamtschwingung diene die rein harmonische Schwingung:

$$f(t) = f_0 \cos(w_0 t - \vartheta_0). \tag{7}$$

Für den Zeitabschnitt $\tau = t_2 - t_1$ und die Teilschwingungsfrequenz w ergibt sich nach (1) und (2):

$$C_w^2(\tau) = \frac{f_0^2}{2\pi^2}\left\{\frac{1-\cos[(w_0-w)(t_2-t_1)]}{(w_0-w)^2} + \frac{1-\cos[(w_0+w)(t_2-t_1)]}{(w_0+w)^2}\right.$$
$$\left. + 2\cos[w_0(t_2+t_1) - 2\vartheta_0]\,.\,[\cos w(t_2-t_1) - \cos w_0(t_2-t_1)]\right\} \tag{8}$$

oder:

$$C_w^2(\tau) = \frac{f_0^2}{\pi^2}\left\{\frac{\sin^2[{}^1/_2(w_0-w)(t_2-t_1)]}{(w_0-w)^2} + \frac{\sin^2[{}^1/_2(w_0+w)(t_2-t_1)]}{(w_0+w)^2}\right.$$
$$+ 2\cos[w_0(t_2+t_1) - 2\vartheta_0]\cdot\frac{\sin[{}^1/_2(w_0-w)(t_2-t_1)]}{w_0-w}$$
$$\left.\cdot\frac{\sin[{}^1/_2(w_0+w)(t_2-t_1)]}{w_0+w}\right\}. \tag{8a}$$

Im Grenzfalle $w = w_0$ und für Zeitabschnitte $\tau = t_2 - t_1$, die groß gegen eine Periode $2\pi/w_0$ sind, hat man hiernach annähernd:

$$C_{w_0}^2(\tau) = \frac{f_0^2}{4\pi^2}\tau^2, \tag{9}$$

also den nach II. denkbar stärksten positiven Zusammenhang.

Für alle anderen Frequenzen $w \neq w_0$ aber ist $C_w^2\,(\tau)$ nach (8a) zwischen die festen Wertschranken 0 und $\frac{f_0^2}{\pi^2}\left[\frac{1}{|w_0 - w|} + \frac{1}{w_0 + w}\right]$ eingeschlossen, zwischen denen es um so schneller hin und her pendelt, je größer $|w_0 - w|$ ist; nur solange $\tau \ll \frac{\pi}{|w_0 - w|}$, aber doch $\tau \gg 2\,\pi/w_0$ ist, gilt wieder (9). Für hinreichend große Zeitabschnitte τ, denen gegenüber die Schwankungsperioden von $C_w^2\,(\tau)$ nicht mehr in Betracht kommen[1], ist daher im Mittel $C_w^2\,(\tau)$ konstant[2], d. h. nach III. die Schwingung negativ zusammenhängend. Ihre Intensität J_w ist im Mittel nach (4) umgekehrt proportional zu τ.

Sehr viele verschiedene harmonische Einzelschwingungen mögen sich zu der Gesamtschwingung

$$f(t) = \sum_h f_h \cos(w_h t - \vartheta_h) \tag{10}$$

einander überlagern, wie etwa die Feldkomponenten verschiedener elektromagnetischer Wellen in einem Raumpunkte. Dann gilt für die w-Teilschwingung von $f(t)$ in der Zeit $\tau = t_2 - t_1$:

$$A_w = \sum_h A_w^h \qquad B_w = \sum_h B_w^h$$

$$C_w^2 = A_w^2 + B_w^2 = \sum_{h\,k} (A_w^h \cdot A_w^k + B_w^h \cdot B_w^k).$$

Die Einzelschwingungen seien vollständig unabhängig voneinander und die Werte ihrer Amplituden f_h und Frequenzen w_h so dicht verteilt, daß es zu jeder Einzelschwingung stets noch eine große Schar anderer gibt, die sich in Amplitude und Frequenz nur verhältnismäßig wenig von ihr unterscheiden und deren Phasenkonstanten ϑ_h entgegengesetzte, d. h. um π verschiedene Werte im Mittel gleich häufig annehmen. Da A_w^h und B_w^h bei einer Änderung von ϑ_h um π ihr Vorzeichen umkehren, so heben sich in dem Ausdrucke für C_w^2 die Glieder, für die $h \neq k$ ist, auf und es wird annähernd:

$$C_w^2 = \sum_h \left(A_w^{h2} + B_w^{h2}\right) = \sum_h C_w^{h2},$$

oder nach (8a)

$$C_w^2 = \sum_h \frac{f_h^2}{\pi^2}\left\{\frac{\sin^2[\tau/2\,(w_h - w)]}{(w_h - w)^2} + \frac{\sin^2[\tau/2\,(w_h + w)]}{(w_h + w)^2}\right\}.$$

Das dem letzten Gliede von (8a) entsprechende Glied ist dabei wegen der Zufälligkeit der ϑ_h-Werte fortgefallen.

[1]) Hält man bei der Änderung von τ seinen Mittelpunkt $(t_1 + t_2)/2$ fest, so überlagern sich nach (8) Schwankungen von C_w^2 mit den Perioden $2\,\pi/w_0$, $2\,\pi/w$, $2\,\pi/|w_0 - w|$ und $2\,\pi/(w_0 + w)$.

[2]) Gleich der Hälfte des angegebenen Höchstwertes.

Setzt man die Summe der Amplitudenquadrate f_h^2, deren zugehörige Frequenzen in den Bereich w_h bis $w_h + dw_h$ fallen, gleich $\varphi^2(w_h).dw_h$, so wird:

$$C_w^2 = \frac{1}{\pi^2}\int dw_h\, \varphi^2(w)_h \left\{\frac{\sin^2[(w_h - w).\tau/2]}{(w_h - w)^2} + \frac{\sin^2[(w_h + w)\tau/2]}{(w_h + w)^2}\right\}.$$

Der Wertbereich der vorkommenden Frequenzen w_h erstrecke sich von $w - \mu$ bis $w + \nu$, wo μ und ν positiv seien, also w_x im Innern des Bereiches liege. Mit $(w_h - w)\,\tau = x$ als Integrationsveränderlicher ergibt sich:

$$C_w^2 = \frac{1}{\pi^2}\int_{-\mu\tau}^{\nu\tau} \cdot dx \cdot \tau \cdot \varphi^2(x/\tau + w)\left\{\frac{\sin^2 x/2}{x^2} + \frac{\sin^2[(x + 2w\tau)/2]}{(x + 2w\tau)^2}\right\}. \qquad (11)$$

Die in x symmetrische Funktion $\frac{\sin^2 x/2}{x^2}$ hat ihren Höchstwert $1/4$ bei $x = 0$, ist für $x = +\pi$ gleich $1/\pi^2$ und nimmt mit wachsendem Betrage von x ungleichmäßig, doch im Mittel proportional zu $1/x^2$ ab. Das Integral $\int_{-\mu\tau}^{\nu\tau}\frac{\sin^2 x/2}{x^2}\,dx$ wird daher, sobald $\mu\tau$ und $\nu\tau$ groß gegen 1 sind, nahezu unabhängig von seinen Grenzen. Das Argument $x = -2w\tau$ des Höchstwertes von $\frac{\sin^2[(x + 2w\tau)/2]}{(x + 2w\tau)^2}$ liegt dagegen stets um mindestens den Betrag $w\tau$ unterhalb von $-\mu\tau$, da $w - \mu$ als untere Grenze der w_h nicht negativ sein kann.

Es werde nun sowohl $w\tau$ wie $\mu\tau$ und $\nu\tau$ als groß gegen 1 angenommen. Das ist erfüllt, wenn die Zeit τ lang gegen eine Periode der w-Schwingung ist, die Frequenz w nicht zu nahe am Rande des Wertbereiches der w_h liegt und die Länge $\mu + \nu$ dieses Bereiches nicht gerade klein gegen w ist. Ferner sei $\varphi^2(x/\tau + w) = \varphi^2$ innerhalb eines Bereiches $x - a$ bis $x + a$, der groß gegen 1 ist, annähernd konstant.

Dann kommt bei der Integration in (11) das zweite Glied der geschweiften Klammer neben dem ersten nicht in Betracht, die Grenzen dürfen nach $+\infty$ und $-\infty$ verschoben und $\tau.\varphi^2$ vor das Integral gesetzt werden:

$$C_w^2 = \frac{1}{\pi^2}\,\tau.\varphi^2\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin^2 x/2}{x^2} = \tau.\,\mathrm{Const.} \qquad (12)$$

Die Intensität der w-Teilschwingung wird:

$$J_w = \frac{\pi.C_w^2}{\tau} = \mathrm{Const.} \qquad (12\,a)$$

Die Gesamtschwingung (10) ist also für nicht zu kleine Zeitabschnitte τ bezüglich aller in den angegebenen Grenzen liegenden Frequenzen w unzusammenhängend, obwohl sie sich aus lauter unendlichen „vollständig kohärenten" Einzelschwingungen zusammensetzt. Das ist natürlich eine Folge des oben nachgewiesenen negativen Zusammenhanges jeder Einzelschwingung bezüglich aller von ihrer Hauptfrequenz w_h verschiedenen Frequenzen.

Die gleiche Wirkung muß bei der Überlagerung hinreichend vieler voneinander unabhängiger gedämpfter Schwingungen $f_h \cdot e^{-a t} \cos(w_h t - \vartheta_h)$ eintreten, da die Dämpfung den (absoluten) Phasenzusammenhang nur vermindert.

II. Die Schwingungen eines Planckschen Oszillators in einem beliebigen Strahlungsfelde.

Die obigen mathematischen Entwicklungen sollen zu einer einfachen Bestimmung des Begriffes der „natürlichen Strahlung" benutzt werden. Als Intensitätsmesser der Strahlung diene ein stetig absorbierender und emittierender Planckscher Oszillator. Seien e seine Ladung, m die Masse, z die Ausschwingung nach einer bestimmten Richtung und $\mathfrak{E}_z(t)$ die elektrische z-Komponente des Feldes, so gilt für Geschwindigkeiten $\dot{z}$, die klein gegen die Lichtgeschwindigkeit c sind, nach Abraham und Planck[1]) die Schwingungsgleichung:

$$\dddot{z} - \Omega \ddot{z} - \Omega w_0^2 z = - e/m \, \Omega \, \mathfrak{E}_z, \tag{13}$$

wo w_0 die Eigenfrequenz des Oszillators und

$$\Omega = \frac{3 m c^3}{2 e^2} \tag{14}$$

($= 1{,}6 \cdot 10^{23} \sec^{-1}$ für den m- und e-Wert des Elektrons) eine gegen alle vorkommenden w_0 sehr große Frequenz ist.

Die homogene Gleichung (13) ($\mathfrak{E}_z = 0$) hat bekanntlich die (einzigen) Integrale

$$z = z_0 \, e^{-\alpha_0' t} \cdot \cos(w_0' t - \chi) \quad (15) \qquad \text{und} \qquad z = z_1 \cdot e^{\Omega' t}. \quad (15\text{a})$$

Bis auf Bruchteile der Größenordnung w_0^2/Ω^2 ist:

$$\alpha_0' = \alpha_0 = \frac{w_0^2}{2 \Omega} \leqslant w_0, \quad w_0' = w_0, \quad \Omega' = \Omega. \tag{16}$$

Die durch (15a) dargestellte, beschleunigt über alle Grenzen wachsende Ausschwingung ist physikalisch unannehmbar.

---

[1]) M. Planck, l. c., S. 113, Gl. 171 u. S. 102, Gl. 141.

Ist allgemein innerhalb eines Zeitabschnittes τ, der von $t = -\tau/2$ bis $t = +\tau/2$ dauere, $\mathfrak{E}_z$ durch den außerhalb dieser Zeit verschwindenden Ausdruck

$$\mathfrak{E}_z^{(\tau)} = \int_0^\infty d\,w\, C_w \cos(wt - \vartheta_w) \tag{17}$$

gegeben, so ist nach Planck[1]) die durch $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ verursachte Ausschwingung des Oszillators:

$$z_\tau = e\, m \,.\, \Omega \int_0^\infty d\,w \,.\, C_w \frac{\sin \gamma_w}{w^3} \cdot \cos(wt - \vartheta_w - \gamma_w), \tag{18}$$

wo

$$\operatorname{ctg} \gamma_w = \frac{\Omega \,.\, (w_0^2 - w^2)}{w^3} \quad 0 \leqq \gamma < \pi. \tag{19}$$

Dies Integral hat den Fehler, daß es die Bewegung des Oszillators in jedem Augenblicke $t < \tau/2$ auch von den später erreichten Werten von $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ abhängig macht; denn die Fourierschen Amplituden C_w in (17) und (18) hängen gemäß (2) von den $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$-Werten der ganzen Zeit $-\tau/2$ bis $\tau/2$ ab.

Um diesen Fehler zu beseitigen und zugleich die tatsächliche Bewegung des Oszillators deutlicher zu erkennen, als es aus (18) ohne weiteres möglich ist, integrieren wir (13) noch einmal nach bekanntem Verfahren[2]) mittels der partikulären Integrale

$$z_1 = e^{-a_0' t} \,.\, \cos w_0' t, \quad z_2 = e^{-a_0' t} \sin w_0' t, \quad u_3 = e^{\Omega' t} \tag{20}$$

der homogenen Gleichung (13) und erhalten das allgemeine Integral:

$$z^\tau = \frac{e}{m} \cdot \frac{\Omega}{w_0' N'} \Big\{ \sin w_0' t \,.\, e^{-a_0' t} \int_{c_2}^t d\,x \,.\, e^{a_0' x}\, \mathfrak{E}_z^{(\tau)}(x) \cos(w_0' x - \varphi') - \cos w_0' t$$

$$.\, e^{-a_0' t} \int_{c_1}^t d\,x\, e^{a_0' x} \cdot \mathfrak{E}_z^{(\tau)}(x) \sin(w_0' x - \varphi') - \frac{w_0'}{N'} \cdot e^{\Omega' t} \int_{c_3}^t \cdot e^{-\Omega' x} \cdot \mathfrak{E}_z^{(\tau)}(x) \cdot d\,x \Big\}, \tag{21}$$

wo $\qquad N' \,.\, \sin \varphi' = w_0', \quad N' \,.\, \cos \varphi' = \alpha_0' + \Omega' \qquad$ (22)

ist, also gemäß (16) bei Vernachlässigung von w_0^2 gegen Ω^2

$$N' = \Omega' = \Omega, \quad \sin \varphi' = \varphi' = w_0 / 2\,\Omega \ll 1. \tag{22a}$$

Will man die unmögliche Schwingungsform (15a) vermeiden, so muß man in (21) $c_3 \,(>)\, \tau/2$ setzen und um der dadurch unvermeidlich gewordenen, also der Oszillatorgleichung (13) zur Last fallenden

---

[1]) M. Planck, l. c., S. 114 u. 188.

[2]) Siehe z. B. Riemann-Weber: „Die partiellen Differentialgleichungen", Bd. I, S. 153. Braunschweig 1910.

Abhängigkeit von $z_\tau(t)$ von den späteren $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$-Werten (zwischen t und c_3) wenigstens bei den ersten beiden Integralen in (21) zu entgehen: $c_2 = c_1 = -\tau/2$ (oder kleiner). So wird:

$$z_\tau = \frac{e}{m} \cdot \frac{\Omega}{w_0' \cdot N'} \left\{ \int_{-\tau/2}^{t} dx \cdot e^{-\alpha_0'(t-x)} \mathfrak{E}_z^{(\tau)}(x) \sin\left[w_0'(t-x) + \varphi'\right] + \frac{w_0'}{N'} \int_{t}^{\tau/2} dx \cdot e^{-\Omega'(x-t)} \mathfrak{E}_z^{(\tau)}(x) \right\}. \quad (21\,\mathrm{a})$$

Da diese Lösung ebenso wie die Plancksche weder für $t = \infty$ noch für $t = -\infty$ unendlich wird, so fällt sie nach (15) mit ihr zusammen[1]).

Das zweite (unzulässige) Glied der geschweiften Klammer in (21a) ist, wie leicht zu sehen, wegen $\Omega \gg w_0$ für $\tau \gtrsim 1/w_0$, was hiermit vorausgesetzt werde, im Mittel sehr klein gegen das erste. Indem wir es fortlassen und zugleich den kleinen Winkel φ' gleich 0 setzen[2]) und gemäß (16) und (22a) Ω für Ω' oder N', α_0 für α_0' und w_0 für w_0' schreiben, erhalten wir als annähernden Ausdruck der tatsächlichen von $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ verursachten Ausschwingung des Oszillators:

$$z_\tau = \frac{e}{m \cdot w_0} \int_{-\tau/2}^{t} dx \cdot e^{-\alpha_0(t-x)} \mathfrak{E}_z^{(\tau)}(x) \cdot \sin w_0(t-x). \quad (23)$$

Setzt man:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\pi}\int_{-\tau/2}^{\tau/2} dx \cdot e^{\alpha_0 x} \cdot \mathfrak{E}_z^{(\tau)}(x) \cos w_0 x &= C \cdot \cos \vartheta \\ \frac{1}{\pi}\int_{-\tau/2}^{\tau/2} dx \cdot e^{\alpha_0 x} \cdot \mathfrak{E}_z^{(\tau)}(x) \sin w_0 x &= C \sin \vartheta \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

so folgt für $t \geqq \tau/2$:

$$z_\tau = \pi \cdot \frac{e \cdot C}{m \cdot w_0} \cdot e^{-\alpha_0 t} \cdot \sin(w_0 t - \vartheta), \quad (25)$$

$$\dot{z}_\tau = \pi \cdot \frac{e \cdot C}{m} \cdot e^{-\alpha_0 t} \cdot \cos(w_0 t - \vartheta + \alpha_0/w_0). \quad (26)$$

---

[1]) Zu unstetigen etwa an den Stellen $t = \pm\tau/2$ unstetig zu Null abfallenden Funktionen $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ findet man leicht einen Grenzübergang, bei dem sich beide Integrale nur stetig ändern, also gleichbleiben.

[2]) Mit $\varphi \neq 0$ ergeben sich bei Unstetigkeiten von $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ auch solche von $\dot{z}_\tau$, was eine unendlich große, auf den Oszillator wirkende Kraft bedeuten würde.

Wenn, wie von jetzt ab vorausgesetzt werde, die Zeit τ so klein ist, daß in ihr die Dämpfung der freien Oszillatorschwingung (15) noch nicht merklich oder

$$\alpha_0 \tau \ll 1 \tag{27}$$

ist, so ist nach (24), (17) und (2) annähernd [1])

$$C = C_{w_0}, \quad \vartheta = \vartheta_{w_0}. \tag{28}$$

Die mit $t = \tau/2$ einsetzende frei abklingende Schwingung (25), (26) des Oszillators ist demnach allein durch die w_0-Teilschwingung C_{w_0}, ϑ_{w_0} von $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ bestimmt, mit der ihre Geschwindigkeit (26) fast genau ($\alpha_0/w_0 = w_0/2\,\Omega \ll 1$) in Phase ist. Ihre Anfangsamplitude ist nach (25) und (28):

$$Z = \pi \cdot \frac{e\,C_{w_0}}{m \cdot w_0} \cdot e^{-\alpha_0 \tau/2}. \tag{29}$$

In jedem Augenblicke t während der Zeit $-\tau/2$ bis $\tau/2$ müssen z_τ und $\dot z_\tau$ durch die $\mathfrak{E}_z$-Werte der Zeit $-\tau/2$ bis t ebenso bestimmt sein wie im Augenblicke $t = \tau/2$ durch die $\mathfrak{E}_z$-Werte der ganzen Zeit. Nur treten an die Stelle von C_{w_0} und ϑ_{w_0} die entsprechenden für die Zeit $-\tau/2$ bis t berechneten Zeitfunktionen $C_{w_0}(t)$ und $\vartheta_{w_0}(t)$. Eine annähernd harmonische Schwingungsform kann daher erst allmählich mit Ablauf einer größeren Zahl von Perioden $2\pi/w_0$ [2]) entstehen, wenn sich $C_{w_0}(t)$ und $\vartheta_{w_0}(t)$ während einer Periode nur noch verhältnismäßig wenig ändern.

Der während der Zeit $-\tau/2$ bis $\tau/2$ entstehenden z_τ-Schwingung des Oszillators überlagert sich die frei abklingende Schwingung

$$z_v = Z_v \cdot e^{-\alpha_0 t} \cos(w_0 t - \eta), \tag{30}$$

die vor dieser Zeit erzeugt ist, zu der Gesamtschwingung:

$$z = z_\tau + z_v. \tag{31}$$

III. Die Energiebilanz des Oszillators.

Die Energie des Oszillators ist nach (31), solange $|\dot z| \ll c$ ist:

$$U = \frac{m}{2}(\dot z_v^2 + w_0^2 z_v^2) + \frac{m}{2}(\dot z_\tau^2 + w_0^2 z_\tau^2) + m(\dot z_v \dot z_\tau + w_0^2 \cdot z_v z_\tau). \tag{32}$$

Das erste Glied rechts gibt die Energie der frei abklingenden z_v-Schwingung, das zweite die der neu entstehenden z_τ-Schwingung,

[1]) Da die Abweichungen von $e^{\alpha_0 x}$ von 1 an den Grenzen der Integrale (24) sich in erster Ordnung von $\alpha_0 \tau$ ausgleichen, so ist der Fehler im Mittel nur von der Ordnung $(\alpha_0 \tau)^2$ bei stationärer Strahlung.

[2]) Das ist trotz (27) wegen der außerordentlichen Größe von $\Omega = 1{,}6 \cdot 10^{23}\ \mathrm{sec}^{-1}$ ($\alpha_0 = w_0^2/2\,\Omega$) sehr gut möglich bei allen w_0, die nicht gerade zu den kürzesten Röntgenwellen gehören.

also zugleich die von $\mathfrak{E}_z^{(r)}$ an dieser geleistete Arbeit. Das letzte Glied mißt folglich die Arbeit von $\mathfrak{E}_z^{(r)}$ an der z_v-Schwingung. Die Phase dieser Schwingung, die man sich durch Überlagerung aller während der Zeitabschnitte $-3\tau/2$ bis $-\tau/2$, $-5\tau/2$ bis $-3\tau/2$ usw. erzeugten Schwingungen entstanden denken kann, ist gemäß (26) durch die Phasen der w_0-Teilschwingungen von $\mathfrak{E}_z$ in diesen Zeitabschnitten vollständig bestimmt. Es werde nun vorausgesetzt, daß $\mathfrak{E}_z^{(r)}$ bezüglich der Frequenz w_0 mit den $\mathfrak{E}_z$-Werten der vorangegangenen Zeitabschnitte im Mittel — z. B. über viele gleichbeschaffene Oszillatoren in demselben Strahlungsfelde — keinen Phasenzusammenhang habe (s. Ia, I.). Dann muß im Mittel die Arbeit von $\mathfrak{E}_z^{(r)}$ an der z_v-Schwingung verschwinden und die mittlere Energie des Oszillators wird:

$$U = \frac{m}{2}(\dot{z}_v^2 + w_0^2 z_v^2) + \frac{m}{2}(\dot{z}_r^2 + w_0^2 z_r^2). \tag{33}$$

Für $t = -\tau/2$ folgt aus (30), da der Wert von η zufällig und w_0^2 gegen Ω^2 zu vernachlässigen ist:

$$U(-\tau/2) = \frac{m}{2} w_0^2 . Z_v^2 . e^{\alpha_0 \tau}, \tag{34}$$

und für $\tau = \tau/2$ ebenso aus (30) und — aus (25) und (28) — Wert von ϑ zufällig —:

$$\overline{U}(\tau/2) = \frac{m}{2} w_0^2 . Z_v^2 . e^{-\alpha_0 \tau} + \frac{\pi^2}{2} \frac{e^2 . C_{w_0}^2}{m} . e^{-\alpha_0 \tau}. \tag{35}$$

Dividiert man die Differenz ΔU durch $\Delta t = \tau$, so folgt bei Vernachlässigung von $\alpha_0 \tau$ gegen 1:

$$\frac{\Delta \overline{U}}{\Delta t} + 2\alpha_0 U(-\tau/2) = \frac{\pi^2}{2} . \frac{e^2 . C_{w_0}^2}{m} . e^{-\alpha_0 \tau}. \tag{36}$$

Schreibt man unter der Annahme, daß U während der Zeit τ sich nur verhältnismäßig wenig ändert, einfach $\overline{U}$ für $U(-\tau/2)$ und ersetzt demgemäß den Differenzenquotienten durch den Differentialquotienten, so wird, wenn man zugleich nach (4) die Intensität

$$J_{w_0} = \frac{\pi . C_{w_0}^2}{\tau} \tag{37}$$

der w_0-Teilschwingung von $\mathfrak{E}_z^{(r)}$ einführt:

$$\frac{d\overline{U}}{dt} + 2\alpha_0 \overline{U} = \frac{\pi . e^2}{2m} . J_{w_0}. \tag{38}$$

Ist $\overline{U}$ konstant, so folgt mittels (14) und (15):

$$\overline{U} = \frac{\pi . e^2}{4 m \alpha_0} . J_{w_0} = \frac{3\pi c^3}{4 w_0^2} . J_{w_0}. \tag{39}$$

IV. Der Begriff der natürlichen Strahlung und ihre Entstehung.

Die Gleichungen (38) und (39) stimmen mit den Gleichungen überein, die **Planck**[1]) für die mittlere Energie eines stetig emittierenden und absorbierenden Oszillators in „natürlicher" Strahlung aufgestellt hat. Die **Plancksche** „Hypothese der natürlichen Strahlung", die aus ziemlich verwickelten Voraussetzungen über die Zeitfunktion $\mathfrak{E}_z(t)$ besteht[2]), ist aber bei der oben gegebenen Ableitung der Gleichungen durch die erheblich einfachere Annahme ersetzt, daß die erregende Schwingung $\mathfrak{E}_z(t)$ bereits für aufeinanderfolgende Zeitabschnitte einer Länge τ, innerhalb deren die Strahlungsdämpfung des Oszillators noch nicht merklich ist [Gleichung (27)], bezüglich der Eigenfrequenz w_0 des Oszillators im Mittel keinen Phasenzusammenhang mehr hat (I a, I.).

Diese Voraussetzung ist für die Gültigkeit der Gleichungen (38) und (39) nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig. Denn da nach (26) und (28) die Geschwindigkeit der in einem Zeitabschnitte der Länge τ erzeugten und nachher frei abklingenden Oszillatorschwingung fast genau in Phase ist mit der w_0-Teilschwingung von $\mathfrak{E}_z$ in der Entstehungszeit, so würde $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ bei positivem Zusammenhange mit den $\mathfrak{E}_z$-Werten der früheren Zeitabschnitte bezüglich w_0 an der z_v-Schwingung im Mittel positive und bei negativem Zusammenhange negative statt verschwindender [Gleichungen (32) und (33)] Arbeit leisten[3]). Der (algebraische) Wert der Energiezunahme $\frac{dU}{dt}$ wäre demnach größer oder kleiner, als es nach (38) den Werten von U und J_{w_0} entspricht.

---

[1]) M. **Planck**, l. c., S. 202. Es ist, die **Plancksche** Bezeichnung immer vorangestellt: $\sigma\nu_0 = a_0$, $2\pi\nu_0 = w_0$ [vgl. l. c. Gleichung (169), S. 112], folglich:

$$J_0 = 2\pi J_{w_0}, \quad \frac{3c^3\sigma}{16\pi^2 . \nu_0} \cdot J_0 = \frac{3c^3 . a_0}{4w_0^2} \cdot 2\pi J_{w_0} = \frac{3\pi c^3}{4\Omega} \cdot J_{w_0} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{e^2}{m} \cdot J_{w_0}.$$

Die Zahl 16 in der letzten Gleichung auf S. 202 l. c. steht versehentlich statt 32.

[2]) Vgl. die Einleitung, Anmerkung 3.

[3]) Da die z_v-Schwingung durch Überlagerung unendlich vieler in aufeinanderfolgenden Zeitabschnitten der Länge τ erzeugter Einzelschwingungen entsteht, von denen wegen $a_0\tau \leqslant 1$ noch sehr viele einen beträchtlichen Teil ihrer anfänglichen Stärke besitzen, so kann sie bei nicht zu großem negativen Phasenzusammenhange zwischen den Einzelschwingungen vielfach stärker als die z_τ-Schwingung sein, und dementsprechend, wieder bei geeignetem Phasenzusammenhange, der Betrag der an ihr von $\mathfrak{E}_z^{(\tau)}$ geleisteten Arbeit groß gegen den der Arbeit an der z_τ-Schwingung.

Für je kleinere Zeitabschnitte τ die Strahlung bereits unzusammenhängend ist, desto genauer gelten die Gleichungen (38) und (39), in denen $\alpha_0 \tau$ gegen 1 vernächlässigt ist, und als desto „natürlicher“ könnte man die Strahlung bezeichnen.

Dabei kann dieselbe Strahlung bezüglich einer Frequenz n_0 unzusammenhängend oder natürlich sein und für eine beliebige andere nicht; nur ist nach (6) im Mittel über alle in Betracht kommenden Frequenzen der Zusammenhang stets gleich Null.

Natürliche Strahlung ist demnach die einzige, die gleichen Phasenzusammenhang bezüglich aller Frequenzen haben kann, und nach Abschnitt Ib zugleich die einzige, deren aus (37) berechnete spektrale Intensität bei stationärem Zustande im Mittel unabhängig von der Länge des Zeitabschnittes τ ist, für den sie berechnet ist.

Indessen besagt dies doch nur, daß sich die als „natürlich“ bezeichnete Strahlung mathematisch besonders einfach darstellen läßt. Die Frage ist aber, ob die Natur gerade diese Strahlungsart vorzugsweise verwirklicht. Diese Frage läßt sich erst vermöge der obigen Darstellung der natürlichen Strahlung als zeitlich unzusammenhängende Strahlung entscheiden, und zwar bejahend.

Denn erstens ergibt schon die bloße Überlagerung der von hinreichend zahlreichen Oszillatoren verschiedener Eigenfrequenzen ausgesandten, nahezu rein harmonischen Wellen nach Abschnitt Ic eine für nicht allzu kleine Zeitabschnitte unzusammenhängende Gesamtstrahlung.

Zweitens aber kann bei der Spiegelung, Brechung oder Zerstreuung eines elektromagnetischen Wellenzuges durch Oszillatoren oder freie Elektronen sein Zusammenhang offensichtlich nur dann vollständig erhalten bleiben, wenn die äußeren Bedingungen, unter denen sich die mitwirkenden Oszillatoren und Elektronen bewegen, für sie alle während des ganzen Vorganges dieselben bleiben. Jeder Zusammenstoß eines dieser Elektronen mit einem anderen oder einem Atom, jede Zerstörung und jedes Neuentstehen eines Oszillators muß den Zusammenhang der Welle, soweit sie von dem betreffenden Elektron oder Oszillator überhaupt beeinflußt wird, ein wenig lösen. Die genannten Einflüsse müßten daher allein wirkend im Innern jedes natürlichen Hohlraumes oder Körpers mit der Zeit zu einer vollständigen und ganz unregelmäßigen Zerstückelung jedes zusammenhängenden Wellenzuges führen. Daß, der Erfahrung entsprechend, diese Wirkung bei einmaliger Spiegelung oder Brechung von Wellen, die lang gegen den mittleren Atomabstand des spiegelnden oder brechenden Körpers sind, noch nicht merklich sein kann, erkennt



man, wenn man bedenkt, daß für Elektronen und Oszillatoren, deren Schwingungen irgendwie unterbrochen werden, in der Regel schon in einer gegen die Lichtwellenlänge kleinen Entfernung andere noch ungestört schwingende Oszillatoren der gleichen Art und andere freie Elektronen eintreten werden, so daß erst häufig wiederholte Störungen eine merkliche Unterbrechung des Zusammenhanges der Welle bewirken können. Ist aber die Welle in einen Hohlraum von z. B. 30 cm mittlerem Durchmesser eingeschlossen, so wird sie in einer Sekunde rund 10^9 mal hin und her geworfen, und in dem gleichen Maße vervielfacht sich in dieser Zeit die Störung ihres Phasenzusammenhanges. Entsprechendes gilt in verstärktem Maße für die Strahlung im Innern eines Körpers.

Eine rohe Abschätzung der Größenordnung dieser Zerstückelungswirkung läßt sich durchführen unter der Annahme, daß die Strahlung lediglich durch freie Elektronen zwischen den Innenflächen eines Hohlraumes hin und her geworfen werde. Ist l die mittlere Weglänge, v die Geschwindigkeit der Elektronen, also l/v etwa die Zeit zwischen zwei Stößen, so werden in dieser Zeit etwa $\frac{l}{v}\cdot\frac{w}{2\pi}$ Wellen der Frequenz w (also der Schwingungsdauer $2\pi/w$) ungestört hintereinander gespiegelt. Dann folgt in der Regel eine Störung. Wenn dabei jedes im Zusammenstoß begriffene Elektron durch ein anderes freies Elektron ersetzt wird, das in Richtung des Wellenzuges gemessen um die mittlere Strecke d von ihm entfernt ist, so werden die einzelnen ungestörten Teile des Wellenzuges bei jeder Spiegelung etwa um die Strecke

$$d\,\frac{l}{v}\cdot\frac{w}{2\pi} = \frac{2\pi d.v}{l.w} \text{ pro Wellenlänge}$$

gegeneinander verschoben. Das ergibt eine Phasenverschiebung

$$\varDelta\vartheta \backsim \frac{2\pi d.v}{l.w}\cdot\frac{1}{\lambda}\cdot 2\pi = \frac{2\pi.d.v}{l.c} \text{ pro Wellenlänge.}$$

d muß mindestens dem mittleren Atomabstande gleich sein. Benutzt man den sehr klein gewählten Wert

$$d/l = 10^{-1}$$

[vgl. Müller-Pouillet (1914), Bd. IV, die Tabelle S. 1204] und nimmt nur eine Temperatur von 100° an, für die

$$v = \tfrac{2}{3}.10^7\,\text{cm}.\text{sec}^{-1}$$

ist, so wird

$$\varDelta\vartheta \backsim 1{,}4.10^{-4}.$$

Das ergibt bei bereits 10^4 Spiegelungen $\varDelta\vartheta \backsim 1{,}4$ oder bei einem Hohlraum der oben angegebenen Größe bereits in einer Zeit von

einhunderttausendstel Sekunde fast völlige Vernichtung jedes über eine Schwingungsperiode hinausreichenden Phasenzusammenhanges.

In gleichem Sinne wirkt die Absorption der Strahlungsenergie durch freie Elektronen und ihre Wiederausstrahlung in unzusammenhängender Form bei deren Zusammenstößen.

Für Spiegelung durch Oszillatoren läßt sich die entsprechende Abschätzung leider nicht durchführen, da es an Unterlagen fehlt.

Immerhin dürfte das Ausgeführte deutlich genug zeigen, wie eine sich mit Materie ins Gleichgewicht setzende Strahlung dadurch zugleich „natürliche“ Strahlung wird.

Die freie Ausstrahlung irgend eines Körpers aber wird, soweit sie sich aus einzeln erzeugten monochromatischen Wellen zusammensetzt, nur in dem Maße natürlich sein, wie die oben angeführte Überlagerungswirkung sich geltend macht, also um so weniger, je selektiver sie ist[1]).

---

[1]) Von Annahmen über die ursprüngliche Erzeugung der Strahlung — durch Dipole oder Quantensprünge — sind die obigen Betrachtungen über die Entstehung unzusammenhängender aus zusammenhängender Strahlung an sich unabhängig.



Zur Feinstruktur der Röntgenspektren II[1]). *L*-Serie.

Von **Adolf Smekal.**

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 13. Februar 1921.)

§ 1. In einer vor einem halben Jahre verfaßten Arbeit gleicher Überschrift[2]) hat der Verfasser versucht, einige Konsequenzen aus der von ihm auch an den Röntgenspektren erkannten Unmöglichkeit ebener Anordnungen der Atomelektronen[3]) zu prüfen. Es wurde vor allem näher ausgeführt, daß man bei räumlichen Anordnungen die Quantenzustände einer jeden Elektronenschale im allgemeinen durch drei Quantenzahlen festgelegt denken muß, in Erweiterung des bisherigen Standpunktes, der mit zwei solchen Größen auszukommen trachtete. Unter der üblichen Annahme, daß von diesen zwei Quantenzahlen eine die Rolle der „azimutalen" Quantenzahl spielt und daß man deren Nullwerden der Tradition entsprechend verbieten darf, war es am vorhandenen qualitativen Material über Röntgenabsorptionskanten ein leichtes, aus deren Zahl die Notwendigkeit einer Quantelung mit drei Quantenzahlen zu erschließen. Aus seinerzeit näher angegebenen Gründen schien es aber wünschenswert, den Beweis hierfür von der genannten Einschränkung für das Azimutalquantum unabhängig zu machen. Eine derartige Möglichkeit liegt vor in der Bestimmung der Anzahl von verschiedenen *M*-Niveaus, von denen aber leider erst drei gemessen sind; es konnte daher bloß darauf hingewiesen werden, daß der fragliche Nachweis vielleicht an der Feinstruktur von K_α gelingen kann, wenn es sich als berechtigt herausstellen sollte, anzunehmen, daß Elektronen derselben Schale sich in energetischer Hinsicht auch ungleichwertig verhalten können.

Es gibt nun natürlich noch eine andere Möglichkeit, die Zahl der *M*-Niveaus zu bestimmen als durch direkte Messung, die im Falle geringer Intensität vielleicht nicht sofort zu einem vollständigen Ergebnis führen wird. Nach Kossel sind ja an der Emission einer

---

[1]) Vorläufige Mitteilung: Wien. Ber. **130** [2a], 1921. — Vorliegende Untersuchung macht wesentlichen Gebrauch von den neueren Messungen amerikanischer Forscher, die in Wien im Original nicht zugänglich sind. Durch freundliche Vermittelung von Herrn Privatdozenten Dr. Lotmar (Bern) erhielten die Wiener Institute die betreffenden Zeitschriften von der Berner Stadtbibliothek auf einige Wochen geliehen. Es sei darum gestattet, Herrn Lotmar für seine verständnisvolle kollegiale Hilfe auch hier den herzlichsten Dank auszusprechen.

[2]) A. Smekal, ZS. f. Phys. **4**, 26, 1921.

[3]) A. Smekal, Wien. Ber. **128** [2a], 639, 1919; **129** [2a], 635, 1920; Phys. ZS. **21**, 505, 1920.

Röntgenlinie stets zwei verschiedene Energieniveaus beteiligt. Wenn es unter Voraussetzung exakter Gültigkeit der Bohrschen Frequenzbedingung gelingt, jede Röntgenlinie, an deren Entstehung ein M-Niveau teilnimmt, durch die Frequenzdifferenz dieses und irgend eines anderen Niveaus darzustellen, so wird man hierbei auch die Anzahl der verschiedenen M-Niveaus bestimmen können. Nun schien die Exaktheit der Frequenzbedingung so lange nicht hinreichend gesichert, als die Übereinstimmung des K_{α_1}-, K_{α_2}-Dubletts mit dem L-Dublett[1]) nicht innerhalb der Fehlergrenzen festgestellt und die Sommerfeldschen Bedenken gegen die Kosselsche Erklärung der Kombinationsdefekte[2]) nicht einwandfrei entkräftet waren. Die erstgenannte Übereinstimmung ist inzwischen von Duane und Stenström erzielt worden, letzteres wird sich weiter unten ergeben.

§ 2. L-Serie. Im folgenden sei stets mit K die K-Absorptionskante bezeichnet, mit L, M, N, O und einem arabischen Zifferníndex die weiteren Absorptionskanten; alle diese Bezeichnungen, wie auch jene der Linien mögen, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, zugleich auch die betreffenden Frequenzen pro Rydbergzahl bedeuten.

Duane und Stenström[3]) fanden nun bei Wolfram:

$$K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2} = 98{,}4 + 1{,}5,$$

während nach den Siegbahnschen L-Präzisionsmessungen am W[4]) das L-Dublett

$$L_\beta - L_{\alpha'} = 98{,}54$$

beträgt. Die Übereinstimmung ist also jetzt vollkommen. Ferner fanden Duane und Stenström:

$$K_{\alpha_1} = 4368{,}7 + 0{,}9, \qquad K_{\alpha_2} = 4270{,}3 + 0{,}6,$$
$$K - L_1 = 4367{,}1 \pm 2{,}1, \qquad K - L_2 = 4268{,}3 + 2{,}4,$$
$$K_{\alpha_3} = 4239 \quad \pm 21,$$
$$K - L_3 = 4228{,}1 \pm \ 4{,}7,$$

so daß die Beziehungen

$$K_{\alpha_1} = K - L_1, \qquad K_{\alpha_2} = K - L_2, \qquad K_{\alpha_3} = K - L_3 \tag{1}$$

als exakt gültig angesehen werden dürfen. Im Vertrauen auf die Allgemeingültigkeit der Bohrschen Frequenzbedingung soll daher nun versucht werden, für sämtliche bekannten Linien der L-Serie Darstellungen von der Form (1) aufzufinden. Als Material hierfür kommt leider nur Wolfram in Betracht, an dem durch die erwähnten

---

[1]) Vgl. den I. Teil dieser Arbeit, § 6.

[2]) W. Kossel, ZS. f. Phys. **1**, 119, 1920; A. Sommerfeld, ebenda **1**, 135, 1920.

[3]) W. Duane und W. Stenström, Proc. Nat. Acad. **6**, 477, 1920.

[4]) M. Siegbahn, Phys. ZS. **20**, 533, 1919.

Messungen von Siegbahn, ferner jene von Dershem[1]) und Overn[2]) im ganzen 22 verschiedene Linien im Gebiete der L-Serie festgestellt worden sind, von denen bisher aber bloß 14[3]) mit Sicherheit als zur L-Serie gehörig anerkannt werden konnten; wir wollen aber auch die übrigen mit berücksichtigen und sie, da noch keine bestimmten Bezeichnungen für sie gewählt sind, einstweilen, nach abnehmenden Wellenlängen geordnet, mit L_a, L_b, L_c, ..., L_h benennen. Die ganze Untersuchung wird aber überhaupt erst dadurch möglich, daß Duane und Patterson[4]) die drei L-Kanten des Wolframs sehr genau bestimmt haben, welche uns als Basiswerte dienen und oben bereits verwendet sind. Die K-Serie des W, bestehend aus fünf Linien, wird der bereits erwähnten Arbeit von Duane und Stenström entnommen; eine sechste Linie in Gestalt eines weicheren Begleiters von K_β ist kürzlich von de Broglie[5]) gemessen worden. Von der M-Serie des Wolframs sind nach den Messungen von Stenström[6]) bisher leider erst drei Linien bekannt.

Tabelle I.

Röntgenabsorptionsspektrum des Wolframs, $z = 74$.

	ν/R	Beobachter
K	5118,0 ± 2,0	Duane und Stenström
L_1	750,87 ± 0,08	Duane und Patterson
L_2	849,74 ± 0,42	„
L_3	889,9 ± 2,7	„
M_1	(138,5)	Extrapoliert nach Stenström
M_2	(143,1)	„
M_3	(165,8)	„

In den Tabellen I und II ist das verwendete Zahlenmaterial zusammengestellt. Die M-Absorptionskanten sind von Duane und Stenström in ihrer erwähnten Arbeit aus den Stenströmschen Beobachtungen an U und Th[7]) extrapoliert. Bei den auch von Siegbahn gemessenen L-Linien wurden, abgesehen von den ganz schwachen Linien, stets die Siegbahnschen Werte als die vermutlich

[1]) E. Dershem, Phys. Rev. **11**, 461, 1918.

[2]) O. Overn, ebenda **14**, 137, 1919.

[3]) Die Siegbahnsche L_{α_3}-Linie fehlt beim Wolfram, hingegen kommt hier nach Webster L_{β_6} hinzu.

[4]) W. Duane und R. A. Patterson, Proc. Nat. Acad. **6**, 509, 1920 (zitiert als I).

[5]) M. de Broglie, C. R. **170**, 1053, 1920.

[6]) W. Stenström, Diss. Lund 1919.

[7]) W. Stenström, l. c.

Tabelle II.

Röntgenemissionsspektrum des Wolframs, $z = 74$.

Bezeichnung		ν/R	Beobachter
Sommerfeld	Original		
—	K_{α_3}	4239 ± 21	Duane und Stenström
$K_{\alpha'}$	K_{α_2}	4270,3 ± 0,6	„
K_α	K_{α_1}	4368,7 ± 0,9	„
—	$K_{\beta'}$	4928 ± 3	de Broglie
K_β	K_β	4947,4 ± 0,8	Duane und Stenström
K_γ	K_γ	5090,9 ± 1,7	„
L_ε	L_l	544,02	Siegbahn
$L_{\alpha'}$	L_{α_2}	613,85	„
L_α	L_{α_1}	618,45	„
L_η	L_η	642,78	„
L_υ	L_{β_4}	701,66	„
—	(L_a)	708,0	„
L_β	L_{β_1}	712,39	„
L_φ	L_{β_3}	723,23	„
L_γ	L_{β_2}	733,76	„
—	(L_b)	{ 735,3	„
		{ 737,5₅	Overn
—	(L_{β_6})	746,6	Siegbahn
—	(L_c)	751,1	Overn
—	$(L_{c'})$	752,0	Siegbahn
—	(L_d)	753,3	Overn
L_ζ	L_{β_5}	{ 757,43	Siegbahn
		{ 756,85	Duane und Patterson
—	(L_e)	{ 807,6	Siegbahn
		{ 806,3	Overn
		{ 807,0	Dershem
L_δ	L_{γ_1}	831,81	Siegbahn
—	(L_f)	844,2	Overn
—	(L_g)	{ 849,7	„
		{ 851,3	Dershem
L_ϑ	L_{γ_2}	854,98	Siegbahn
L_χ	L_{γ_3}	859,97	„
—	(L_h)	{ 872,4	Overn
		{ 873,9	Dershem
L_ψ	L_{γ_4}	887,77	Siegbahn
M_α	M_α	130,56	Stenström
M_β	M_β	134,99	„
M_γ	M_γ	149,62	„

genauesten bevorzugt, nur bei L_ζ dürfte die von Duane und Patterson [1]) herrührende Zahl die zuverlässigere sein. Bei einzelnen sehr schwachen Linien sind auch mehrere abweichende Werte angegeben. Die Linie $\lambda = 1{,}2205 . 10^{-8}$ (nach Siegbahn) wurde mit β_6 bezeichnet, da sie jener Linie entsprechen dürfte, die Webster [2]) an Pt gemessen und mit β_6 bezeichnet hat.

Tabelle III enthält eine Zusammenstellung aller sich aus den Tabellen I und II ergebenden L-Dubletts. Wie man sieht, geben die Linien L_a und L_e, L_{β_6} und L_f, L_c und L_g anscheinend auch L-Dubletts (für L_e ist hierbei [und in allen späteren Fällen ähnlich] das Mittel aus den Angaben von Dershem, Siegbahn und Overn eingeführt). Dieser Umstand spricht also dafür, daß diese Linien echte L-Linien sein könnten und nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Tabelle III.

$$K_{a_1} - K_{a_2} = 98{,}4 \quad (\pm 1{,}5) \qquad L_e - L_a = 98{,}9 \quad (\pm 1)$$
$$L_2 - L_1 = 98{,}87 \quad (\pm 0{,}50) \qquad L_\delta - L_\gamma = 98{,}05$$
$$L_\varepsilon - L_\eta = 98{,}76 \qquad L_f - L_{\beta_6} = 97{,}6 \quad (\pm 1)$$
$$L_\beta - L_{a'} = 98{,}54 \qquad L_g - L_c = 99{,}4 \quad (\pm 1)$$
$$L_\vartheta - L_\zeta = 98{,}13.$$

Die Siegbahnschen Angaben dürfen im allgemeinen größeren Anspruch auf Genauigkeit erheben, als die übrigen, bei welchen an einigen Stellen die geschätzten Fehlergrenzen angegeben sind. Wie das von Duane und Patterson hervorgehobene Beispiel der Linie L_ζ zeigt (bei L_ϑ und L_ψ fanden diese Forscher völlige Übereinstimmung mit Siegbahn), dürfte es aber vielleicht doch noch verfrüht sein, die Unterschiede obiger Zahlen für reell zu halten und daraus irgendwelche Schlüsse zu ziehen. Insbesondere ist es sehr wahrscheinlich, daß $L_\varepsilon - L_\eta$ und $L_\beta - L_{a'}$ exakt einander gleich sind. Für die Zwecke vorliegender Arbeit sollen daher die Größen der Tabelle III als miteinander übereinstimmend angesehen werden.

Tabelle IV.

$$K_{a_3} - K_{a_2} = 31 \quad (\pm 22) \qquad L_d - L_\beta = 40{,}9 \quad (\pm 0{,}5)$$
$$L_3 - L_2 = 40{,}2 \quad (\pm 3{,}1) \qquad L_h - L_\delta = 41{,}3 \quad (\pm 1)$$

Tabelle IV enthält jene Dubletts, welche den Kanten L_2 und L_3 ihre Entstehung verdanken; da die ursprüngliche Bezeichnung

[1]) W. Duane und R. A. Patterson, Proc. Nat. Acad. 6, 518, 1920 (zitiert als II).

[2]) D. L. Webster, Proc. Nat. Acad. 6, 26, 1920.

„Δ-Dublett" für L_υ, L_φ und L_χ, L_ψ bekanntlich gegenstandslos geworden ist[1]), wäre es vielleicht angebracht, diese Dubletts als „Δ-Dubletts" zu bezeichnen:

Auch diese Größen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Es ist ganz erklärlich, daß diese Dubletts bisher nicht bemerkt wurden, da sowohl L_d als L_h äußerst schwache Linien sind, die bisher nur von Overn durch Anwendung extrem dünner Kristalle und langer Expositionszeiten gefunden worden sind. Obige Übereinstimmung spricht also zugunsten ihrer Zugehörigkeit zur L-Serie. Hiermit sind alle neuen Linien bis auf $L_{b'}$[2]) in Dubletts untergebracht. Berücksichtigt man noch die K-Linien, so ergibt sich überdies

$$K_\beta - K_{\beta'} = 19\,(+2) \qquad L_\varphi - L_\upsilon = 21{,}57. \tag{2}$$

Der Wert obiger Feststellungen wird natürlich sehr davon beeinträchtigt, daß die sehr schwachen Linien $L_a \ldots L_h$ noch an keinem anderen Elemente gemessen und die getroffenen Zuordnungen somit nicht anderweitig prüfbar sind, so daß vielleicht mit dem Versagen einer oder der anderen neuen Beziehung an einem künftigen ausgedehnteren Materiale zu rechnen ist. Nur das Frequenzdifferenzenpaar (2) läßt sich überprüfen, da $K_{\beta'}$ von de Broglie[3]) glücklicherweise auch am Rhodium, $z = 45$, gemessen worden ist. De Broglie fand für die Wellenlängendifferenzen:

$$74\ \mathrm{W} \qquad \Delta\lambda = 0{,}0007 + 0{,}00007 \,.\, 10^{-8} \qquad \frac{\Delta\nu}{R} = 19\,(\pm 2),$$

$$45\ \mathrm{Rh} \qquad \Delta\lambda = 0{,}0006 + 0{,}00001 \,.\, 10^{-8} \qquad \frac{\Delta\nu}{R} = 2\,(+0{,}04).$$

K_β, $K_{\beta'}$ scheint also ein Dublett von konstanter Wellenlängendifferenz zu sein, wie das bekanntlich auch für L_φ, L_υ bei allen Elementen zutrifft. Für Rh sind L_φ und L_υ allerdings nicht gemessen, wohl aber von Pd, $z = 46$, an bis zu den schwersten Elementen. Man kann also ohne Unsicherheit extrapolieren[4]) und erhält so für Rh

$$L_\varphi - L_\upsilon = 214{,}9 - 212{,}9 = 2{,}0,$$

also vollkommene Übereinstimmung mit $K_\beta - K_{\beta'}$. Das gleiche gilt nun natürlich für die Elemente zwischen W und Rh. Es scheint

---

[1]) Vgl. A. Smekal, Wien. Ber. **129** [2a], 635, 1920, § 6 und den I. Teil dieser Arbeit. Ferner G. Hertz, ZS. f. Phys. **3**, 19, 1920 und A. Smekal, ZS. f. Phys. **3**, 243, 1920.

[2]) Die Linie $L_{b'}$ vermuten wir als Verschmelzung der beiden sehr schwachen Linien L_c und L_d.

[3]) M. de Broglie, C. R. **170**, 1245, 1920.

[4]) Hierbei sind die neuen L-Messungen von E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **3**, 262, 1920 zugrunde gelegt.

also, daß $K_{\beta'}$ seinen Ursprung der Mehrfachheit der M-Niveaus verdankt und nicht, wie de Broglie vermutet, auf jene Art entsteht, die Sommerfeld[1]) einen weichen Begleiter von K_β voraussehen ließ. Da Hjalmar[2]) bei den leichtesten Elementen zwei weiche K_β-Begleiter gefunden hat, könnten beide Möglichkeiten verwirklicht sein; es findet sich zwar bei Hjalmar nirgends ein Wellenlängenabstand von $6 . 10^{-12}$, doch ist das bei den leichtesten Elementen mit inkompletter M-Schale weiter nicht verwunderlich.

§ 3. Während bisher, wie stets in der Feinstrukturtheorie, bloß Frequenzdifferenzen miteinander verglichen wurden, sollen jetzt mit Hilfe der bekannten K- und L-Kanten auch die absoluten Werte der den einzelnen Linien zugehörigen Energieniveaus berechnet und betrachtet werden. Hier fällt zunächst sofort eine Schwierigkeit auf, welche Duane und Patterson[3]) auf Grund ihrer genauen L-Kantenmessungen für die Elemente W bis U nicht bloß beim W, sondern auch beim Au und Tl bemerkt und daraufhin beim W genau untersucht haben[4]). Bildet man nämlich

$$L_1 - L_\zeta = -6{,}0\ (\pm 0{,}1) \qquad L_2 - L_\vartheta = -5{,}3\ (\pm 0{,}5),$$

so erhält man negative Größen, d. h. da L_ζ und L_ϑ bekanntlich ein L-Dublett bilden und somit zu L_1 bzw. L_2 gehören, eine Verletzung der Stokesschen Fluoreszenzregel. Da die genannten Forscher aber den Nachweis der Realität dieser Sonderbarkeit geführt haben, ist man genötigt anzunehmen, daß bei der L_1- oder L_2-Absorption das Elektron offenbar auf einer gewissen peripheren Quantenbahn (eventuell kommen auch mehrere in Betracht) halt macht und sich nicht „ins Unendliche" entfernt. Der Effekt wäre also das Auftreten einer oder mehrerer Absorptionslinien, eine Erscheinung, die von Kossel vorausgesehen, von Hertz[5]) inzwischen in voller Reinheit gefunden worden ist, während die Absorptionskanten-Feinstrukturen von Stenström[6]), Fricke[7]) und de Broglie[8]) noch keine so durchsichtigen Verhältnisse zeigen. Zweifellos ist es jetzt eine Frage

---

[1]) A. Sommerfeld, Münchner Ber. 1918, S. 367.

[2]) E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **1**, 439, 1920.

[3]) Duane und Patterson I, l. c. Bei W hatte de Broglie dies schon bereits früher bemerkt, vgl. ferner eine Tabelle bei D. L. Webster, l. c.

[4]) Duane und Patterson II, l. c.

[5]) G. Hertz, l. c. und Phys. ZS. **21**, 630, 1920, sowie freundliche persönliche Mitteilungen an den Verfasser.

[6]) W. Stenström, l. c.

[7]) H. Fricke, Phys. Rev. **16**, 202, 1920.

[8]) M. de Broglie und A. Dauvillier, C. R. **171**, 626, 1920.

von besonderer Wichtigkeit, experimentell festzustellen, ob die Ungleichungen

$$L_\zeta > L_1 \quad \text{und} \quad L_\vartheta > L_2 \tag{3}$$

bei allen Elementen zu Recht bestehen, was Duane und Patterson auf Grund ihrer Messungen vorläufig noch nicht behaupten konnten[1]. Die Linien ζ und ϑ entstehen bei W also offenbar dadurch, daß ein Elektron, aus dem „Unendlichen“ kommend, einen freien Platz im Atominnern, nämlich in der L-Schale, besetzt. Merkwürdig bleibt nur, daß andererseits $L_\psi < L_3$ ist. Da auch diese Beziehung beim W sichergestellt ist, könnte man meinen, daß bei der L_3-Absorption das Elektron doch etwa bis ins Unendliche geworfen wird. Da es für die Beurteilung von Frequenzdifferenzen wichtig ist, darüber Aufschluß zu erhalten, wird man vor allem auch K in dieser Hinsicht prüfen. Die vorzügliche Übereinstimmung, die man mit Hilfe der Beziehungen (1) erhält, zeigt, daß die äußeren Bahnen, die das Elektron bei der K- bzw. L_1- und L_2-Absorption aufsucht — wenn eine Verschiedenheit überhaupt reell ist — sich ihrem Energieinhalte nach höchstens um $\frac{\Delta\nu}{R} = 1{,}5$ unterscheiden können, ein Betrag, der kaum die vorkommenden Fehlergrenzen überschreitet und daher für unsere Zwecke ohne weiteres vernachlässigt werden kann, während ihm allerdings in anderer Hinsicht (Auswahlprinzip) eine prinzipielle Bedeutung zukommen könnte. Bezüglich L_3 läßt sich wegen des großen Fehlerbereiches von K_{α_3} auf diesem Wege zunächst leider nichts aussagen.

Es zeigt sich also, daß man bei der Verwendung von Absorptionskantenfrequenzen eine gewisse Vorsicht walten lassen muß; insbesondere wird auch von Interesse sein, ob die in Tabelle I angegebenen extrapolierten M-Absorptionskantenwerte auf eine Benutzung derselben äußeren Quantenbahnen bei der M-Absorption hindeuten, wie bei der L_1- und L_2-Absorption, oder nicht.

Die nachfolgende Tabelle V enthält die durch Subtraktion der Frequenzen der einzelnen L-Linien von denen der ihnen auf Grund der Tabellen III und IV zugeordneten L-Kanten erhaltenen Energieniveaus, zusammen mit jenen für K_β und K_γ.

Wie man sieht, ordnen sich die Energieniveaus ganz zwanglos zu einzelnen Gruppen, deren Werte innerhalb der Fehlergrenzen miteinander übereinstimmen. Es scheint also nicht erforderlich zu sein,

---

[1] Die Hertzschen L-Kantenmessungen (l. c.) ergeben die Gültigkeit von $L_\vartheta > L_2$ auch für Cs, Ce und Nd; da in diesem Gebiete keine L_ζ-Messungen bekannt sind, läßt sich $L_\zeta > L_1$ hier leider nicht prüfen.

anzunehmen, daß die der L_3-Absorption entsprechende äußere Quantenbahn sich energetisch wesentlich von den zu L_1 und L_2 gehörigen unterscheidet; die mögliche Differenz liegt durchaus innerhalb der Fehlergrenzen. Sehr befriedigend ist es ferner, daß den beiden Kanten L_1 und L_2 je eine Emissionslinie genau zu entsprechen scheint. Da L_ψ mit Sicherheit von L_3 verschieden ist, fehlt eine solche Linie für L_3, was aber durchaus erklärlich ist in Anbetracht der geringen Intensität dieses Niveaus und des Umstandes, daß bereits L_c und L_g äußerst schwache Linien sind.

Tabelle V.

K		L_1		L_2		L_3		Niveau
—		L_ε	206,85	L_η	206,96	L_{a_3}	?	M_5
$K_{\beta'}$	190 ± 5	—		—		L_υ	188,2 ± 2,7	M_4
K_β	170,6 ± 2,8	—		—		L_φ	166,7 ± 2,7	M_3
$K_{\beta''}$	?	$L_{\alpha'}$	137,02	L_β	137,35	L_d	136,6 ± 3,0	M_2
—		L_α	132,42	—		—		M_1
—		L_u	42,9	L_e	42,8	—		N_5
K_γ	27,1 ± 3,7	—		—		L_χ	29,9 ± 2,7	N_4
—		L_γ	17,1	L_δ	17,9	L_h	16,8 ± 3,7	N_3
—		L_{β_6}	4,3	L_f	5,5	L_ψ	2,1 ± 2,8	O
		L_c	— 0,2	L_g	0	—		Ober-
		L_ζ	— 6,0	L_ϑ	— 5,3	—		fläche

Von den in der Tabelle V vorkommenden L-Linien finden sich nur L_υ, L_φ, L_χ und L_ψ in den früheren Tabellen nicht vor, also gerade die Glieder der ehemaligen „A-Serie“. Ihre Zuordnung zu L_3 möge daher noch etwas näher begründet werden. L_υ, L_φ bilden ein Dublett von konstanter Wellenlängendifferenz, müssen also, da dieses Dublett zwischen den L-Kanten nicht vorkommt, benachbarten Energieniveaus eines höheren als des L-Mechanismus angehören. Nach Webster[1]) können sowohl L_υ als L_φ nur mit L_2 oder L_3 angeregt werden (d. h. Zuordnung zu L_1 ist ausgeschlossen), eine sichere experimentelle Entscheidung war jedoch noch nicht möglich. Nun ergibt sich

$$L_2 - L_\upsilon = 148{,}0, \qquad L_2 - L_\varphi = 126{,}5;$$

wegen der letzteren Frequenzdifferenz würde also die Existenz eines M-Niveaus erforderlich sein, das weicher wäre als jenes, auf Grund dessen L_α entsteht. Dieser Fall ist aber auszuschließen, weil er (2) als Zufallsübereinstimmung erscheinen ließe, wogegen sich im Falle

[1]) D. L. Webster, l. c.

der Zuordnung zu L_3 zwei M-Niveaus ergeben, die genau jenen von $K_{\beta'}$ und K_β verlangten entsprechen. Damit sind die in der Tabelle V mit M_4 und M_3 bezeichneten M-Niveaus einwandfrei gesichert. Daß L_χ und L_φ zu L_3 gehören müssen, folgt aus der Fluoreszenzregel. Webster vermutet allerdings, daß L_v zu L_2 gehöre, doch ist das nach dem Obigen auf Grund des Dublettzusammenhanges mit L_φ kaum denkbar. Die Zuordnung der übrigen von Webster untersuchten Linien zu den einzelnen Kanten entspricht genau jener der Tabelle V, nur ist hier über die bei Webster noch zweifelhafte Zuordnung von L_φ und L_χ bereits entschieden[1]). Bemerkenswert ist, daß Webster auch die sehr schwache Linie L_{β_6} als zu L_1 gehörig erweisen konnte.

Bis auf das in der Tabelle V mit N_5 bezeichnete Energieniveau sind somit alle Niveaus durch wohlbekannte Linien gut gesichert; letzteres ist nicht ganz willkürfrei wegen der nahe beieinander liegenden Linien c und d, deren sichere Zuordnung darum schwierig ist. Im O-Mechanismus liegen die Niveaus schon so nahe beisammen, daß sie hier nicht mehr voneinander unterschieden werden können und praktisch bereits in die Atomoberfläche fallen.

In der Tabelle V kommt kein Niveau vor, an dem nicht mindestens zwei verschiedene Linien teilhaben. Wollte man die letzte noch unbesprochene Linie L_b einordnen, so müßte man ein neues Energieniveau zulassen, das diese Eigenschaft nicht besitzt. Die Zuordnung von L_b zu L_1 ergäbe ein N-Niveau, zu L_2 ist sie wohl ausgeschlossen, weil sie dann ein zu weiches M-Niveau ergäbe, zu L_3 hingegen gibt sie

$$L_3 - L_b = 154{,}6, \tag{4}$$

ein neues M-Niveau zwischen M_2 und M_3, dessen Existenz anderweitig zurzeit aber nicht belegt werden könnte.

Tabelle V zeigt, daß die Konstitution der L-Serie die Existenz von mindestens fünf verschiedenen M-Niveaus erfordert. Da man mit Hilfe zweier Quantenzahlen für die dreiquantige M-Schale selbst bei erlaubtem Nullwerden der azimutalen Quantenzahl höchstens vier verschiedene Niveaus erhalten kann, ist damit allgemein der Nachweis der prinzipiell wichtigen Tatsache geführt, daß zur Beschreibung der Quantenzustände der M-Schale und daher im allgemeinen auch jeder anderen Schale mehr als zwei Quantenzahlen erforderlich sind. Damit ist die Erwartung, die den Ausgangspunkt dieser Untersuchung gebildet hat, also in der Tat bestätigt.

---

[1]) Inzwischen hat F. C. Hoyt, Proc. Nat. Acad. **6**, 639, 1920, an W in Bestätigung obiger Schlüsse die Zugehörigkeit von L_v und L_φ zu L_3, ferner die von L_a zu L_1 experimentell sichergestellt (Anm. bei der Korrektur).

§ 4. Vergleicht man die in der Tabelle V auftretenden M-Niveaus mit den in der Tabelle I angeführten extrapolierten Werten für die drei ersten M-Kanten, so sieht man, daß bei M_1 und M_2 keine Übereinstimmung herrscht. Die Lösung dieses Widerspruches scheint sich zu ergeben, wenn man die betreffenden Differenzen näher betrachtet. Es ist nämlich

$$(M_1)_{\text{Tab. I}} - (M_1)_{\text{Tab. V}} = 138{,}5 - 132{,}4 = 6{,}1,$$
$$(M_2)_{\text{Tab. I}} - (M_2)_{\text{Tab. V}} = 143{,}1 - 137{,}0 = 6{,}1,$$
$$(M_3)_{\text{Tab. I}} - (M_3)_{\text{Tab. V}} = 165{,}8 - 168{,}6 = -2{,}8\,(\pm 2{,}8).$$

Man findet also, daß die extrapolierten Werte von M_1 und M_2 sich gerade etwa um jenen Betrag von jenen der Tabelle V unterscheiden, um den L_ζ die Grenze L_1 übertrifft[1]). Sofern die Extrapolation von Duane und Stenström einigermaßen das Richtige trifft, müssen wir also annehmen, daß der M-Absorption eine andere, wesentlich energieärmere äußere Quantenbahn entspricht, als dem K- und den L-Niveaus. Die Differenz der M_3-Werte liegt innerhalb der Fehlergrenzen; für die M_3-Absorption scheint also derartiges nicht zu gelten, was auf das Wirken eines Auswahlvorganges auch bei der Absorption hinweisen mag[2]).

Tabelle VI.

K-Serie:

$K_{\alpha_1} = K - L_1$	$K_{\alpha_2} = K - L_2$	$K_{\alpha_3} = K - L_3$
$(K_{\beta''} = K - M_2)$	$K_\beta = K - M_3$	$K_{\beta'} = K - M_4$
	$K_\gamma = K - N_4$	

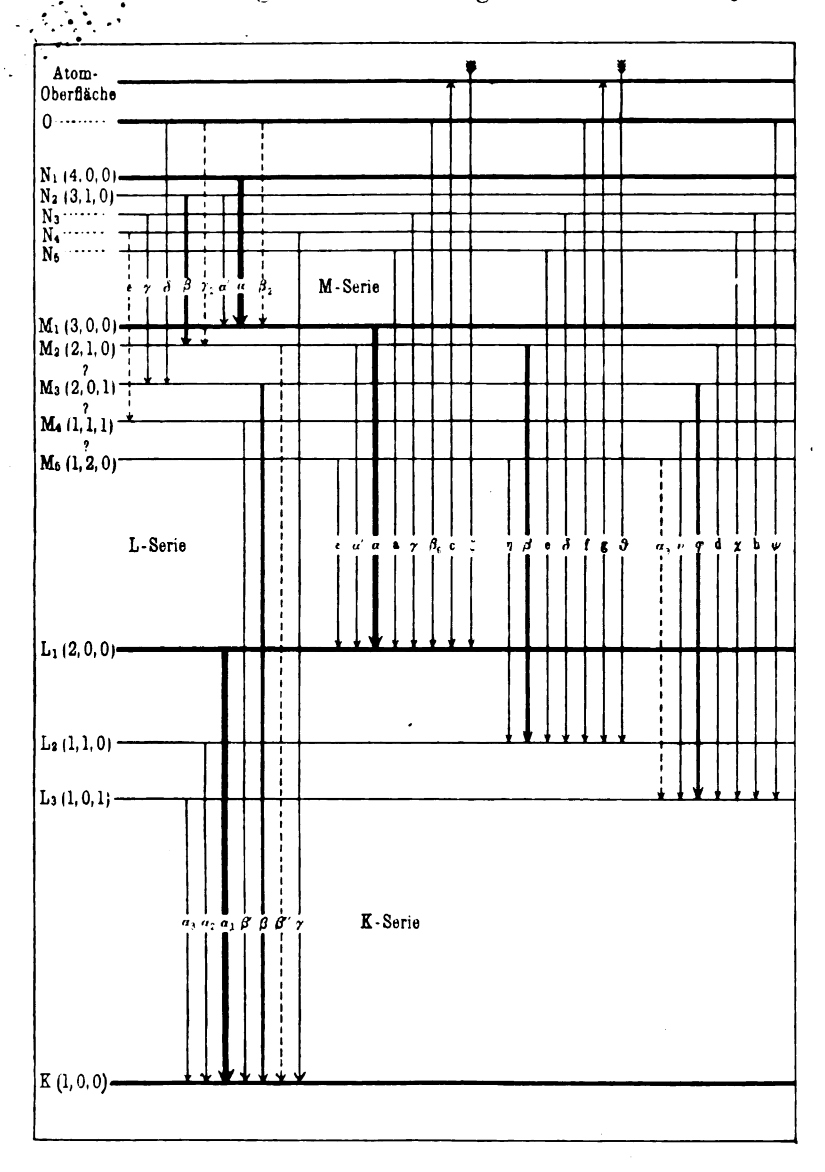
L-Serie:

$L_\varepsilon = L_1 - M_5$	$L_\eta = L_2 - M_5$	$L_v = L_3 - M_4$
$L_{a'} = L_1 - M_2$	$L_\beta = L_2 - M_2$	$L_\varphi = L_3 - M_3$
$L_a = L_1 - M_1$	$L_e = L_2 - N_5$	$L_d = L_3 - M_2$
$L_a = L_1 - N_5$	$L_\delta = L_2 - N_3$	$L_\chi = L_3 - N_4$
$L_\gamma = L_1 - N_3$	$L_f = L_2 - O$	$L_h = L_3 - N_3$
$L_{\beta_6} = L_1 - O$	$L_g = L_2$	$L_\psi = L_3 - O$
$L_c = L_1$		

[1]) In diesem Zusammenhange möge hervorgehoben werden, daß die maximale Breite der von Fricke (l. c.) beobachteten K-Absorptionsfeinstrukturen $\frac{\Delta\nu}{R} = 5{,}7$ (beim V, $z = 23$) beträgt, also von derselben Größenordnung ist wie die obigen Beträge.

[2]) Die wesentlich bessere Übereinstimmung, die man bei U und Th bezüglich der M-Kanten erhält, wird neuerdings auch von W. Duane und R. A. Patterson, Phys. Rev. 16, 526, 1920; S. 538 erwähnt (Anm. bei der Korrektur).

Mit der Einschränkung, daß man die Frequenzwerte der Absorptionskanten zunächst nötigenfalls auf eine gemeinsame äußere Quanten-



bahn, am besten auf die „unendlichferne" Quantenbahn zu beziehen hat (was aus mancherlei Gründen von Element zu Element verschieden sein kann), können wir jetzt auf Grund der Tabelle V die vorstehen-

den Frequenzformeln (Tabelle VI) für die einzelnen Linien zusammenstellen.

In der Figur sind diese Zusammenhänge graphisch dargestellt. Leider ist es nicht möglich, ein maßstäblich genaues Bild zu geben, da sich sonst die M- und N-Niveaus zu stark zusammendrängen würden.

Auch hier wieder ist es kaum möglich, die gefundenen Beziehungen in ausgedehntem Maße an anderen Elementen als W zu prüfen, da hier überall vorläufig erst bloß ziemlich ungenaue L-Messungen zur Verfügung stehen, die Messungen der K-Serie aber gänzlich fehlen. Hoffentlich regen diese Zeilen zu entsprechenden experimentellen Untersuchungen an. Sehr wünschenswert wäre es insbesondere, abgesehen von einer Ergänzung und Revision der Wolfram-M-Serie, für ein wesentlich schwereres Element, wie z. B. Uran, und ein wesentlich leichteres, die K- und L-Serie (bei letzterem auch in Absorption) mit möglichst vergleichbarer Präzision zu messen.

Von den Elementen mit höherer Atomnummer als W scheint die K-Serie bisher bloß für Ir, $z = 77$, und Pt, $z = 78$, bestimmt worden zu sein. Die Genauigkeit dieser Messungen ist aber sehr beeinträchtigt durch den Umstand, daß nach Lilienfeld und Seemann[1]) Pt K_{α_2} mit Ir K_{α_1} und Pt K_{β_1} mit Ir K_{β_2} nahe zusammenfallen. Trotzdem bei Pt sehr genaue Messungen der drei L-Kanten von Duane und Patterson[2]) vorliegen, ist hier an eine Prüfung der Zuordnung namentlich von K_β nicht zu denken. Hingegen zeigt sich dies an den Elementen Cs, $z = 55$, bis Nd, $z = 60$, möglich, deren L-Kanten Hertz[3]) bestimmt hat und für die von der K-Serie nach Siegbahn und Stenström wenigstens $K_{\alpha'}$, K_α und K_β bekannt sind. Für die Linie L_φ verwenden wir die erwähnten neuen Messungen von Hjalmar. Um uns von der Benutzung der von den K-Linien unabhängig bestimmten K-Kanten, deren relative Lage mancherlei Schwankungen aufweist, freihalten zu können, betrachten wir die Differenz

$$K_\beta - K_\alpha = L_1 - M_3$$

und setzen sie gemäß Tabelle VI gleich

$$L_1 - (L_3 - L_\varphi).$$

Wie man der Tabelle VII entnimmt, fallen die Werte von $K_\beta - K_\alpha$ für Cs und Pr aus dem allgemeinen Gang dieser Größen heraus und scheinen daher mit größeren Fehlern behaftet zu sein. Dem-

[1]) J. E. Lilienfeld und H. Seemann, Phys. ZS. **19**, 269, 1918.
[2]) Duane und Patterson I, l. c.
[3]) G. Hertz, l. c.



Tabelle VII.

	$L_1-(L_3-L_\varphi)$	$K_\beta-K_\alpha$	M_2-M_1	M_3-M_2	m
55 Cs	295,6	300	1,03	19,2	18,7
56 Ba	309,3	307	1,11	18,6	16,7
57 La	321,6	320	1,19	19,9	16,8
58 Ce	334,8	335	1,29	20,5	15,9
59 Pr	348,1	362	1,49	21,2	14,2
60 Nd	362,0	366	1,67	21,6	13 1

entsprechend ist die Übereinstimmung bei diesen Elementen nicht vorhanden; bei den übrigen ist sie hingegen ausgezeichnet. Damit ist die Zuordnung von K_β zu M_3 entsprechend der Kosselschen Erklärung des K_β-Kombinationsdefektes vollkommen sichergestellt. Die bereits erwähnten Bedenken Sommerfelds gegen diese Erklärung beruhten im wesentlichen auf der vom Standpunkt einer Charakterisierung der Quantenzustände der dreiquantigen M-Schale mittels zweier Quantenzustände zu erwartenden „Wasserstoffähnlichkeit" des Kantentripletts M_1, M_2, M_3; danach sollte das Verhältnis $M_2 - M_1 : M_3 - M_2 = 1:3$ sein, was nach Kossel bei U und Th annähernd der Fall ist. Die Größen $M_2 - M_1$ und $M_3 - M_2$ sind daher zum Vergleich in Tabelle VII mit angeführt, ebenso ihr Verhältnis

$$m = \frac{M_3 - M_2}{M_2 - M_1},$$

wobei nach Tabelle VI gesetzt ist:

$$M_2 - M_1 = L_\alpha - L_{\alpha'},$$
$$M_3 - M_2 = L_3 + L_{\alpha'} - L_1 - L_\varphi.$$

m ist beim Cs also sechsmal so groß, als man bei „Wasserstoffähnlichkeit" von M_3 erwarten würde, und nimmt mit steigender Ordnungszahl sehr rasch ab. Bei W ist $m = 6,2$, bei Pt 6,0 usw., bis man bei U mit $m = 3,3$ sehr nahe an den erwarteten Wert 3 herankommt. (Aus dem K_β-Kombinationsdefekt kann man umgekehrt $M_3 - M_1$ berechnen und auf diese Weise m sogar für $z = 41$, Nb bestimmen, wo $L_\alpha - L_{\alpha'} = M_1 - M_2$ dem hier zum erstenmal getrennt gemessenen L-Dublett entnommen werden kann; man erhält $m = 69$!) Damit ist also zugleich gezeigt, daß das Niveau M_3 nicht wasserstoffähnlich sein kann, womit das Nichtzutreffen der Sommerfeldschen Erwartung nunmehr begreiflich erscheint.

Der Vollständigkeit halber möge hier noch kurz auf das hypothetische sechste M-Niveau (4) hingewiesen werden. Da dasselbe nur auf Grund einer einzigen Linie von vorläufig nicht sichergestellter

Zugehörigkeit zur L-Serie erschlossen werden kann, sind Zweifel an seiner Realität berechtigt, und es mag noch hinzugefügt werden, daß von diesem zwischen M_2 und M_3 gelegenen Niveau von Stenström bei U und Th etwas bemerkt worden sein müßte, wogegen sich in diesem Bereiche keine Andeutung selektiver Absorption gezeigt hat. Da L_{ι} eine sehr schwache Linie ist, könnte eine Absorptionskante an dieser Stelle allerdings der Beobachtung entgangen sein. Setzt man (4) an Stelle von M_3, so ergibt sich, je nach der äußeren Elektronenbahn, die diesem Niveau angehört, $m = 2{,}5 - 3{,}8$; es wäre also nicht ganz ausgeschlossen, daß das Niveau (4) zusammen mit M_1 und M_2 das erwartete wasserstoffähnliche Grenzentriplett bildet. —

Nachdem nun die Kosselsche Zuordnung von K_β zu M_3 als gesichert gelten kann, liegt es nahe, auf Grund unserer allgemeineren Auffassung die von Kossel und Sommerfeld bereits diskutierte Frage wieder aufzunehmen, ob die relativ große Intensität von K_β mit dem Auswahlprinzip verträglich ist oder nicht, und überhaupt festzustellen trachten, welche Quantenzahltripel man den verschiedenen M-Niveaus zuzuordnen hat. Diesbezügliche Betrachtungen, sowie die Einordnung der bekannten Linien der M-Serie sollen den Gegenstand einer in Bälde erscheinenden III. Mitteilung bilden; einige Resultate derselben sind in der Figur auf S. 102 bereits berücksichtigt worden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß man alle bisher dem Wolfram-L-Spektrum zugeschriebenen Röntgenlinien in ein Schema bringen kann, das die Existenz von mindestens fünf M-Niveaus erfordert, die durch je ein Paar wohlbekannter Linien gesichert erscheinen; diese Anzahl beweist die Notwendigkeit einer Festlegung der Quantenzustände jeder Elektronenschale mittels dreier Quantenzahlen, von denen das Azimutalquantum niemals verschwinden zu können scheint.

Die Kosselsche Erklärung von K_β wird bestätigt, ferner werden für alle noch nicht interpretierten K- und L-Linien Erklärungen gegeben, welche die Verhältnisse am Wolfram befriedigend darstellen. Eine Prüfung über einen ausgedehnteren Bereich von Elementen war aus Mangel an entsprechenden Messungen nur für die neuen Beziehungen

$$K_\beta - K_{\beta'} = L_\varphi - L_\upsilon$$
$$K_\beta - K_\alpha = L_\varphi + L_1 - L_3$$

möglich und führt zu vollkommener Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Nachschrift bei der Korrektur: Durch die Liebenswürdigkeit von Herrn M. de Broglie erhielt der Verfasser inzwischen Kenntnis von einer ihm bis dahin unzugänglichen Arbeit dieses Forschers, welche die L-Serien-Messungen von Siegbahn und Overn an W ergänzt[1]). De Broglie fand zwei sehr schwache Linien zwischen L_δ und L_f, von denen leider keine Wellenlängen angegeben sind, ferner eine Linie zwischen L_φ und L_γ, die wir provisorisch mit L_{b_1} bezeichnen wollen $\left(\frac{v}{R} = 726{,}7\right)$, sowie eine Linie zwischen L_η und L_v $\left(„L_{a_1}“, \frac{v}{R} = 655{,}4\right)$. Sieht man L_b als zu L_1 gehörig an, was oben auch als möglich bezeichnet worden ist, und sucht eine entsprechende L-Dublett-Komponente, so fällt sie gerade zwischen L_δ und L_f; dieses Linienpaar würde also ein neues N-Niveau definieren. Ferner findet man annähernd $L_{b_1} \sim L_1 - N_4$, $L_{a_1} \sim L_2 - M_4$. Der sichere Nachweis der Existenz dieser Übergänge wäre hinsichtlich der Auswahlprinzip-Fragen von großem Interesse.

Wien, II. Phys. Inst. d. Univ., Februar 1921.

1) M. de Broglie, C. R. **169**, 962, 1919.

Neukonstruktion des Wulfschen Apparates zur Messung der durchdringenden Strahlung.

Von **Werner Kolhörster.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1921.)

Als Aufgabe für die vom Halleschen Aerophysikalischen Forschungsfonds veranstalteten wissenschaftlichen Ballonhochfahrten hatte ich mir die Messung der durchdringenden Strahlung [1]) in großen Höhen gestellt. Ein transportables, jedoch nicht für Hochfahrten konstruiertes Instrument für derartige Beobachtungen lag in dem bekannten Wulfschen Apparate [2]) vor und war zweckentsprechend umzugestalten. Über die erste, schon recht brauchbare Neukonstruktion und die mit dieser erzielten Ergebnisse habe ich bereits an anderen Stellen [3]) berichtet. Auf Grund der praktischen Erprobungen mit diesem Apparat habe ich sodann einen zweiten bei der Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig, in Auftrag gegeben, dessen Ionisationskammer ganz aus Aluminium gefertigt werden sollte. Jedoch versagte ein zunächst brauchbar erscheinendes Aluminiumlot, von einer Bonner Firma in den Handel gebracht, bei dickeren Aluminiumteilen gänzlich, so daß ein Verlöten des Ionisationszylinders unmöglich wurde, ein Verschweißen ohne Gefahr für die Elektrometerfäden ausgeschlossen erschien. Deshalb wurde eine dritte Konstruktion ausgearbeitet, bei der Elektrometer und Ionisationsgefäß getrennt hergestellt und dann erst vollständig zusammengesetzt werden konnten. Der Apparat wurde noch kurz vor Kriegsausbruch von Günther & Tegetmeyer geliefert und hat sich sowohl bei einer Hochfahrt bis auf 9300 m Höhe [4]) als auch bei Dauerbeobachtungen am Erdboden sowie unter Wasser ganz ausgezeichnet bewährt, so daß mit dieser der Typ eines, den erhöhten Anforderungen entsprechenden Apparates zur Messung der durchdringenden Strahlung erreicht sein dürfte.

Folgende Bedingungen sollten möglichst erfüllt sein: Höchste Empfindlichkeit für die Messungen, Unabhängigkeit vom äußeren Druck und Temperatureinflüssen in weiten Grenzen, Handlichkeit, Transportfähigkeit und -sicherheit.

---

[1]) Über Literatur: St. Meyer und E. v. Schweidler, Radioaktivität. Leipzig 1916.

[2]) Th. Wulf, Phys. ZS. **10**, 152, 997, 1909.

[3]) W. Kolhörster, Phys. ZS. **14**, 1066, 1153, 1913; Abh. d. Naturf. Ges. zu Halle, N. F., Nr. 4. Halle a. S. 1914.

[4]) W. Kolhörster, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 719, 1914.

Die zur Erzielung höchster **Empfindlichkeit** maßgebenden Umstände waren dieselben wie bei der früheren Konstruktion. Es ist bereits ausführlich darüber berichtet worden [1]), so daß hier nur auf die Änderungen eingegangen zu werden braucht. So wurden zu den Elektrometerfäden nunmehr Quarzfäden statt Wollastondrähten verwendet. Sie können nach meinem Vorschlag an der Quarzschleife, die sie spannt, verlötet werden, sitzen daher unverrückbar fest, sind stabiler und nicht so leicht Veränderungen in ihrem elastischen Verhalten unterworfen als Platindrähte. Innerhalb der sechs Jahre, während welcher Zeit ich mit dem Apparate gearbeitet habe, blieben die Fäden gleichmäßig scharf im Gesichtsfelde, und alle Volteichungen, selbst nach längeren Eisenbahntransporten (Berlin—Konstantinopel), blieben vom ersten Tage an konstant bis auf $+ 1/2$ Proz. Quarzfäden sind zwar dicker als Wollastondrähte, ihre Ränder lassen sich aber ebenso sicher als diese auf der Skala ablesen. Die Kapazität des geladenen Systems wurde um 25 Proz., auf 1 cm, herabgedrückt, das nutzbare Ionisationsvolumen ohne Vergrößerung der äußeren Abmessungen oder Verschlechterung der Bedingungen für Sättigungsstrom (5 bis 10 Proz. Sättigung) um etwa 20 Proz. erhöht, und beträgt etwa 4400 ccm. Der von Wulf eingeführte Isolationsprüfer wurde weggelassen, nachdem die Verwendung von Quarz als Isolator die besten Ergebnisse gezeitigt hatte [2]). Isolationsstörungen wurden nie beobachtet, allerdings blieb auch die Ionisationskammer von Anfang an verschlossen. Der Meßbereich des Elektrometers ist etwa 40 bis 190 Volt.

Unabhängigkeit vom Außendruck in weiterem Umfange war bereits bei Konstruktion I erreicht. Jedoch blieb noch bei dieser insofern ein prinzipieller Fehler, als Fadenträger und Mikroskop nicht direkt aneinander montiert, vielmehr dieses an der Seitenwand, jener am Deckel des Ionisationszylinders befestigt waren. Durchbiegung des Deckels unter wechselndem Außendruck ließ also verschiedene Stellen der Fäden auf der Skala ablesen. Da aber diese bei den anvisierten Stellen nahezu parallel laufen, machte ein Druckunterschied von 500 mm Hg Überdruck bis 200 mm Hg Unterdruck nichts aus. Eine einwandfreiere Ausführung wurde nunmehr dadurch erreicht, daß Fadenträger und Ablesemikroskop starr miteinander verbunden und nur letzteres an der Zylinderseitenwand verschraubt wurde.

---

[1]) W. Kolhörster, Abh. d. Naturf. Ges. zu Halle, N. F., Nr. 4. Halle a. S. 1914.

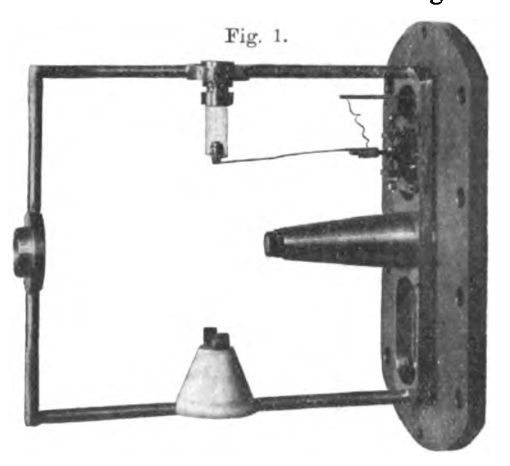
[2]) Es sei bemerkt, daß nunmehr auch Lutz bei der Umkonstruktion des nach ihm benannten Einfadenelektrometers Quarz als Isolator mit bestem Erfolge verwendet.



Hierzu mußte ein breiterer Längsstreifen derselben ausgespart und mit einem breiten Flansch versehen werden, auf den eine passende, dicke Platte, luftdicht aufgeschliffen und noch mit Weichmetall gedichtet, aufgeschraubt werden konnte. Diese trug alsdann magnetische Ladesonde, Mikroskop mit Fadenträger und Trocken- bzw. Gaseinlaßvorrichtung (Fig. 1). Die Ablesungen sind also nunmehr von den stärksten Durchbiegungen der Wände der Ionisationskammer unabhängig.

Temperatureinflüsse auszuschalten, war dagegen viel schwieriger, zumal jede Kompensation Notbehelf und für jede Ausführung individuell ist. Ein Fortschritt konnte nur durch Verwendung von Materialien erreicht werden, bei denen es überhaupt wenig zu kompensieren gibt, deren Wärmeausdehnungskoeffizient also möglichst klein ist. Daher wurden Quarz als Isolator und zu den Fäden Nickelstahl als Fadenträger gewählt. Auf die verschiedene Wärmeleitfähigkeit dieser Materialien mußte bei Anbringung des Kompensationselementes (18 mm Messing) unterhalb der Quarzschlinge des Elektrometers ebenfalls Rücksicht genommen werden. Die aus der Zeichnung am besten ersichtliche Anordnung (Fig. 2) hat sich bewährt, wie vor allem das Material der Dauerbeobachtungen[1]) mit diesem Apparate ($1^1/_4$ jährliche Beobachtungen in ein- bis zweistündigem Intervall) ergeben hat. Nach den bisher gemachten Erfahrungen halte ich es für vorteilhaft, an der Elektrometerplatte noch ein Thermometer anzubringen (zu attachieren), das die Temperatur dieser Platte gibt und damit eine Kontrolle des Elektrometers gestattet.

Fig. 1.



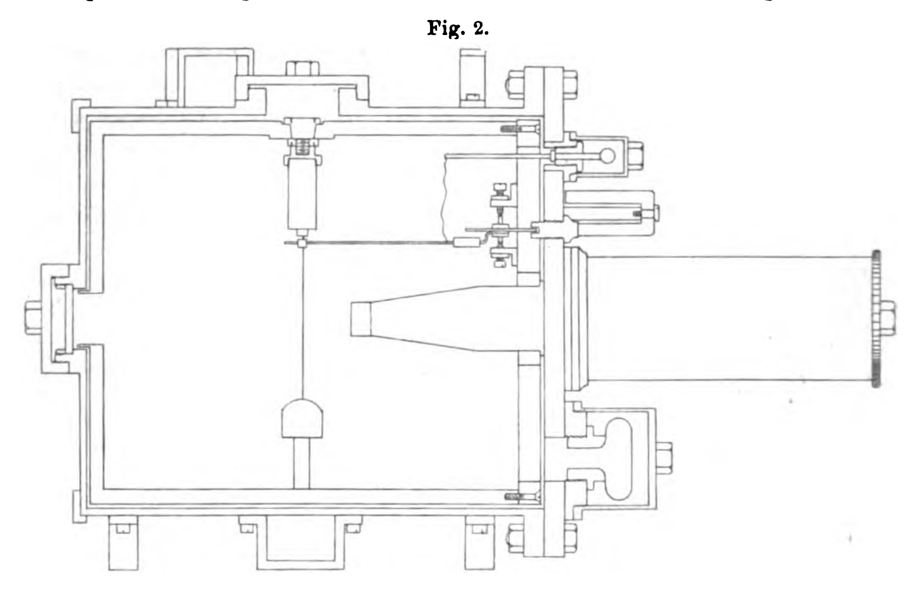
Infolge der trennbaren Anordnung von Elektrometer und Ionisationskammer bietet die neue Konstruktion schon große Vorteile beim Aufbau. Beide Teile können einzeln erst vollständig zusammengesetzt und erprobt werden, ehe sie aneinander geschraubt werden. Das bedeutet Arbeitsersparnis im Elektrometerbau sowie die Möglichkeit des Hartlötens oder Verschweißens (bei Aluminium) der Ionisationskammer.

---

[1]) W. Kolhörster, Dauerbeobachtungen der durchdringenden Strahlung in Wanikői von November 1916 bis Februar 1918. Noch nicht veröffentlicht!

Im Gebrauch lassen sich, wenn erwünscht, Ionisationszylinder aus verschiedenem Material zu demselben Elektrometer verwenden. Infolge der fast vollständigen Symmetrie des Apparates zur Horizontalen kann derselbe ohne Änderung der Ionisationsbedingungen in der Überkopfstellung verwendet werden, wenn mit einer noch etwas höheren Empfindlichkeit gearbeitet werden soll. Je drei als Ösen ausgebildete

Fig. 2.



Füße am oberen und unteren Zylinderdeckel ermöglichen sicheres Stellen oder Hängen des Instrumentes in beliebiger Lage.

Die Verpackung in dickgepolstertem Rohr oder Weidenkorb (35 × 45 × 35 cm) ist leicht, einfach und vollständig transportsicher, dabei groben Stößen wie bei Ballonlandungen oder Umladungen auf der Eisenbahn vollständig gewachsen. Die magnetische Ladesonde hat nie versagt.

Die Firma Günther & Tegetmeyer, Braunschweig, fertigt diese Konstruktion entsprechend der beigefügten verkleinerten Konstruktionszeichnung (Fig. 2).

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor K. Schmidt, Halle, dessen Munifizenz die Ausführung der Konstruktion ermöglichte, an dieser Stelle besonderen Dank auszusprechen.

Berlin, 14. Februar 1921.

Buchstabentonschrift und von Oettingensches Tongewebe.

Von J. Würschmidt.

(Eingegangen am 9. März 1921.)

In einer früher in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit[1]) habe ich zur Bezeichnung der musikalischen Töne eine Buchstabentonschrift gewählt, wie sie z. B. von Auerbach[2]) und von Starke[3]) im Anschluß an Hauptmann gebraucht wurde. Dabei werden die ganzen Töne der sogenannten pythagoräischen Skala in gewohnter Weise mit *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *a*, *h* bezeichnet; die um einen „kleinen Halbton" erhöhten Töne erhalten die Silbe *-is* angehängt, entsprechend die um einen kleinen Halbton erniedrigten Töne die Silbe *-es* (bzw. den Buchstaben *-s*; die Erniedrigung von *h* heißt, wie gewöhnlich *b*). Ebenso werden die um zwei kleine Halbtöne erhöhten bzw. erniedrigten Töne durch *-isis* bzw. *-eses* (die doppelte Erniedrigung von *h* heißt *bb*) bezeichnet.

Ferner wird die Erhöhung eines Tones um ein syntonisches Komma durch einen über die Tonbezeichnung gesetzten Strich, die Erniedrigung durch einen darunter gesetzten Strich ausgedrückt, entsprechendes gilt für Erhöhungen und Erniedrigungen um mehrere Kommas.

A. v. Oettingen[4]) benutzt in seinen musik-theoretischen Abhandlungen und Werken eine hiervon etwas abweichende Bezeichnungsweise: die mit *-is* bzw. *-es* bezeichneten Töne werden durch reine Quintenschritte definiert und ebenso, systematisch weitergehend, die doppelten Erhöhungen und Erniedrigungen. Ferner ist der Gebrauch des Kommastriches ein anderer, indem z. B. die (um ein Komma tiefer gestimmte) Oberterz von *c* mit $\bar{e}$, die (um ein Komma höher gestimmte) Unterterz von *c* mit *as*, an Stelle von $\underline{e}$ und $\overline{as}$ der obigen Schreibweise, bezeichnet wird. Helmholtz und andere schließen sich der Oettingenschen Schreibweise in dem ersten Punkte, d. h. in der Bezeichnung der Halbtöne, an, wählen dagegen den übergesetzten Strich als Bezeichnung der Erhöhung um ein Komma.

Zur Entscheidung der Frage, welche Tonschrift die größeren praktischen Vorteile und zugleich die größere innere Berechtigung

---

[1]) J. Würschmidt, ZS. f. Phys. **3**, 89, 1920.
[2]) Handb. d. Phys. 2. Aufl. 1909. II. 217.
[3]) H. Starke, Physikalische Musiklehre 1908, 99, 100.
[4]) Vgl. die Literaturangaben bei J. Wallot, ZS. f. Phys. **4**, 157 ff., 1921.

hat, habe ich eine Reihe von Betrachtungen angestellt, deren Ergebnis ich in folgendem mitteilen möchte.

Aus der v. Oettingenschen Schreibweise, die von den reinen Quinten ausgeht, ergibt sich, daß z. B. *fis* bis auf einen geringfügigen Unterschied um einen „großen Halbton" höher ist als *f*; das gleiche gilt für alle erhöhten bzw. erniedrigten Töne. Ganz dementsprechend schreibt Auerbach[1]): „Die doppelte Möglichkeit besteht darin, daß man für die Erhöhung und Vertiefung entweder den großen oder aber den kleinen Halbton einführt. Für die Wahl des großen Halbtones spricht, daß dieser in der diatonischen Leiter schon vorkommt, das Grundmaterial also nicht vermehrt wird. Aber gerade das spricht auch dagegen, denn die Tonfolgen, die in der diatonischen Tonleiter den großen Halbton bilden, werden musikalisch nicht im Sinne eines Tones und seiner Erhöhung (oder Vertiefung), sondern im Sinne eines Tones und der Vertiefung des nächsten verwendet; beispielsweise entspricht die Tonfolge *e—f* nicht der Tonfolge *c—cis*, sondern der Tonfolge *c—des*. Nun wäre die Sache relativ einfach, wenn der Ganzton etwa gerade sich aus einem großen und einem kleinen Halbton zusammensetzte; es würden sich dann, je nachdem man die eine oder andere obige Wahl trifft, lediglich die Rolle der erhöhten und der vertieften Töne umkehren; bei der ersten würde man z. B. die Folge *d—es—dis—e* erhalten, bei der zweiten *d—dis—es—e* ... Schließlich wird es sich darum handeln, aus irgend einem — natürlich nicht zwingenden — Grunde sich für das eine der beiden Systeme zu entscheiden, es möge das hier im zweiten Sinne geschehen, weil hier die Reihenfolge: erster Ton, dessen Erhöhung, Vertiefung des zweiten Tones, zweiter Ton, die natürliche ist, während in dem anderen Falle ein Übergreifen der Vertiefung des zweiten Tones über die Erhöhung des ersten stattfindet; nur bei den beiden diatonischen Halbtönen läßt sich das Übergreifen nicht vermeiden."

Ganz im Sinne dieser Ausführungen hat H. Starke[2]) den Ton, der um einen kleinen Halbton höher ist als *f* mit *fis*, folglich den in der *g*-Durtonleiter auftretenden letzten Ton mit $\overline{fis}$ bezeichnet, definiert man dagegen *fis* durch $f +$ großen Halbton, und bezeichnet man mit $\underline{fis}$ den um ein Komma tieferen Ton, so wird die Darstellung der Systeme der Tonarten (Tab. 4, 5, 5a meines oben erwähnten Aufsatzes) insofern übersichtlicher, als den unterstrichenen Tönen der *c*-Durtonleiter bzw. *a*-Molltonleiter auch unterstrichene in den übrigen

---

1) Handb. d. Phys. 2. Aufl. 1909, II, 217.

2) H. Starke, Physikalische Musiklehre 1908, 99, 100.

Tonleitern entsprechen; ist schon der Ausgangston (z. B. $\underline{a}$) unterstrichen, so treten an Stelle der in *c*-Dur einfach unterstrichenen Töne doppelt unterstrichene. Die ersten sechs Durtonleitern stimmen dabei materiell natürlich vollkommen mit den meinigen überein, an Stelle der bei mir mit *fis*-Dur bezeichneten tritt eine um zwei Kommas erhöhte Leiter, die sich aber in der Schreibweise von der meinigen nur dadurch unterscheidet, daß *h* an Stelle von $\underline{\underline{h}}$ tritt. Somit werden die in dem System zunächst auftretenden Töne zum Teil von den bei mir gefundenen etwas abweichen. Vgl. aber hierzu die späteren Ausführungen.

Eine Gegenüberstellung der ersten sechs Tonarten in beiden Schreibweisen (Tab. 1) zeigt aber noch einen bemerkenswerten Unterschied.

Tabelle 1.

I. Starke-Würschmidt							II. v. Oettingen-Wallot						
c	*d*	$\underline{e}$	*f*	*g*	$\underline{a}$	$\underline{h}$	*c*	*d*	$\underline{e}$	*f*	*g*	$\underline{a}$	$\underline{h}$
g	*a*	$\underline{h}$	*c*	*d*	$\underline{e}$	*fis*	*g*	*a*	$\underline{h}$	*c*	*d*	$\underline{e}$	$\underline{fis}$
d	*e*	$\overline{fis}$	*g*	*a*	$\underline{h}$	$\overline{cis}$	*d*	*e*	$\underline{fis}$	*g*	*a*	$\underline{h}$	$\underline{cis}$
$\underline{a}$	$\underline{h}$	*cis*	$\underline{d}$	$\underline{e}$	*fis*	*gis*	$\underline{a}$	$\underline{h}$	$\underline{\underline{cis}}$	$\underline{d}$	$\underline{e}$	$\underline{\underline{fis}}$	$\underline{\underline{gis}}$
$\underline{e}$	$\overline{fis}$	*gis*	$\underline{a}$	$\underline{h}$	*cis*	*dis*	$\underline{e}$	$\underline{fis}$	$\underline{\underline{gis}}$	$\underline{a}$	$\underline{h}$	$\underline{\underline{cis}}$	$\underline{\underline{dis}}$
$\underline{h}$	$\overline{cis}$	*dis*	$\underline{e}$	$\overline{fis}$	*gis*	*ais*	$\underline{h}$	$\underline{cis}$	$\underline{\underline{dis}}$	$\underline{e}$	$\underline{fis}$	$\underline{\underline{gis}}$	$\underline{\underline{ais}}$

In I. treten bei den ersten drei Leitern als neue Töne $\overline{fis}$ und $\overline{cis}$, bei den folgenden aber auch *fis*, *cis*, *gis*, *dis* und *ais*, d. h. gerade die durch die Definition: Ton und kleiner Halbton definierten mit *-is* bezeichneten Töne, in II. dagegen sind diese fünf Töne natürlich die gleichen, die Töne auf *-is* aber durch die Definition: Ton und großer Halbton bestimmt, folglich treten diese selbst, wenigstens in den sechs ersten Durtonleitern überhaupt nicht auf, sondern erst dann, wenn man auf ihnen selbst die Tonleitern aufbaut.

Dazu kommt noch folgendes. Wendet man letztere Definition an, d. h. setzt man z. B. $fis = f + 2803$, so ergibt sich $fis = 15\,297$; dagegen ist der Ton, der in der *g*-Durtonleiter an letzter Stelle auftritt und der mit *fis* zu bezeichnen ist, durch die Zahl 14 806 gegeben, also nicht um ein Komma (539), sondern nur um 491, d. h. 1 Komma — 1 Schisma (539 — 48) kleiner als *fis*. Man müßte also von vornherein den Unterschied von 1 Schisma vernachlässigen oder dem untergesetzten Strich, je nachdem er bei einem der ursprünglichen oder einem der erhöhten Töne gebraucht wird, verschiedene Bedeutung beilegen.

Aus diesem Grunde dürfte die Definition der mit *-is* berechneten Töne durch den großen Halbton, die Auerbach als theoretisch gleichberechtigt zuließ, ausscheiden.

v. Oettingen stellt nun allerdings die Vorschrift auf, alle Töne, die durch Aneinanderreihung reiner Quinten entstehen, durch dieselbe Zahl von Kommastrichen zu bezeichnen. Dementsprechend definiert v. Oettingen: *Fis*[1]) = *H* + Quinte = 27839 + 17609 — 30103 = 15345 und *Fis* = 15345 — 539 = 14806; er erhält also genau den für unsere *D*-Durtonleiter erforderlichen Ton. In gleicher Weise können die übrigen, um einen großen Halbton + 1 Schisma erhöhten Halbtöne durch die reinen Quinten definiert werden. Nun zeigt aber v. Oettingen, daß aus seinem durch Quinten- und Terzenschritte entstandenen unendlichen Tonfeld sich ein Feld von 53 Tönen innerhalb einer Oktave heraushebt, indem das ganze unendliche Feld sich

Tabelle 2.

Das 53stufige Tonfeld in v. Oettingens Bezeichnungsweise.

Ais 23958	*Eis* 11464	*His* 29073	*Fisis* 16579	*Cisis* 4085	*Gisis* 21694	*Disis* 9200	*Aisis* 26809	*Eisis* 14815
Fis 14267	*Cis* 1773	*Gis* 19382	*Dis* 6888	*Ais* 24497	*Eis* 12003	*His* 29612	*Fisis* 17118	*Cisis* 4624
D 4576	*A* 22185	*E* 9691	*H* 27300	*Fis* 14806	*Cis* 2312	*Gis* 19921	*Dis* 7427	*Ais* 25036
B 24988	*F* 12494	*C* 0	*G* 17609	*D* 5115	*A* 22724	*E* 10230	*H* 27839	*Fis* 15345
Ges 15297	*Des* 2803	*As* 20412	*Es* 7918	*B* 25527	*F* 13033	*C* 539	*G* 18148	*D* 5654
Eses 5606	*Bb* 23215	*Fes* 10721	*Ces* 28330	*Ges* 15836	*Des* 3342	*As* 20951	*Es* 8457	*B* 26066
Ceses 26018	*Geses* 13524	*Deses* 1030	*Ases* 18639	*Eses* 6145	*Bb* 23754	*Fes* 11260	*Ces* 28869	*Ges* 16375

[1]) Wir bezeichnen, um Verwechselungen vorzubeugen, im folgenden die modifizierten (Vertauschung der Kommastriche) v. Oettingenschen Bezeichnungen, wie er selbst, mit großen Anfangsbuchstaben. (An Stelle von *B* schreiben wir jedoch *H*).

vollständig mit symmetrisch gebauten 53stufigen Tonfeldern bedecken läßt. In diesem 53stufigen Felde ist aber, wie aus Tab. 2 hervorgeht, die mittlere Quintenreihe rechts durch *Fis*, links durch *B* begrenzt, d. h. die Töne *Cis*, *Gis*, *Dis*..., *Es*, *As*... sind in dem v. Oettingenschen Tongewebe gar nicht vorhanden. Wohl aber ist z. B. $\underline{Cis}$ als Terz von *A* definiert; da *A* = 22724 und die Terz = 9691, so folgt $\underline{Cis}$ = 2312 und hieraus ergäbe sich folgerichtig *Cis* = 2851; dieser Ton fehlt aber im Tongewebe; er wird schismatisch ersetzt durch $\overline{Des}$ = 2803!

Von den sogenannten einfachen Halbtönen (mit -*is* und -*es* gebildet) sind also ursprünglich im v. Oettingenschen Quint-Terzengewebe nur *Fis* und *B* vorhanden, alle anderen werden durch komplizierter gebildete Töne schismatisch ersetzt. Die analogen Betrachtungen gelten für die doppelt erhöhten bzw. erniedrigten Töne. Sie treten rein überhaupt nicht im Tongewebe auf.

Im einzelnen ist das Auftreten der einzelnen Töne im Gewebe folgendes:

Tabelle 3.

		C	D	E	F	G	A	H
I. Ohne Kommastrich:	Ganze Töne	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*A*	*H*
	Erhöhte Töne	—	—	—	*Fis*	—	—	—
	Erniedr. Töne	—	—	—	—	—	—	*B*
II. 1 Kommastrich oben:	Ganze Töne	$\overline{C}$	$\overline{D}$	—	$\overline{F}$	$\overline{G}$	—	—
	Erniedr. Töne	—	$\overline{Des}$	$\overline{Es}$	—	—	$\overline{As}$	$\overline{B}$
III. 1 Kommastrich unten:	Ganze Töne	—	$\underline{D}$	$\underline{E}$	—	—	$\underline{A}$	$\underline{H}$
	Erhöhte Töne	$\underline{Cis}$	$\underline{Dis}$	—	*Fis*	$\underline{Gis}$	—	—
IV. 2 Kommastriche oben:	Erniedr. Töne	$\overline{\overline{Ces}}$	$\overline{\overline{Des}}$	$\overline{\overline{Es}}$	$\overline{\overline{Fes}}$	$\overline{\overline{Ges}}$	$\overline{\overline{As}}$	$\overline{\overline{B}}$
	Dopp. ern. T.	—	—	—	—	—	—	$\overline{\overline{Bb}}$
V. 2 Kommastriche unten:	Erhöhte Töne	$\underline{\underline{Cis}}$	$\underline{\underline{Dis}}$	$\underline{\underline{Eis}}$	$\underline{\underline{Fis}}$	$\underline{\underline{Gis}}$	$\underline{\underline{Ais}}$	$\underline{\underline{His}}$
	Dopp. erh. T.	—	—	—	$\underline{\underline{Fisis}}$	—	—	—
VI. 3 Kommastriche oben:	Dopp. ern. T.	—	$\overline{\overline{\overline{Deses}}}$	$\overline{\overline{\overline{Eses}}}$	—	$\overline{\overline{\overline{Geses}}}$	$\overline{\overline{\overline{Ases}}}$	$\overline{\overline{\overline{Bb}}}$
VII. 3 Kommastriche unten:	Dopp. erh. T.	$\underline{\underline{\underline{Cisis}}}$	$\underline{\underline{\underline{Disis}}}$	—	$\underline{\underline{\underline{Fisis}}}$	$\underline{\underline{\underline{Gisis}}}$	$\underline{\underline{\underline{Aisis}}}$	—

Man ersieht deutlich, daß nur die beiden Reihen der erniedrigten Töne mit zwei Kommastrichen oben und der erhöhten Töne mit zwei Kommastrichen unten vollständig auftreten, d. h. gerade die Töne, die nach unserer Definition als „Halbtöne" bezeichnet werden müssen. Denn nach v. Oettingen ist der Halbton (-*is*) definiert (s. oben) durch

$$\begin{aligned} X\,is &= X + \text{großer Halbton} + \text{Schisma} \\ &= X + 2803 + 48 \\ &= X + 2851 \end{aligned}$$

Also ist

$$\begin{aligned} \underline{\underline{X\,is}} &= X\,is - 2.539 \\ &= X\,is - 1078 \\ &= X \quad + 2851 - 1078 \\ &= X \quad + 1773 \end{aligned}$$

$x + 1773 = x +$ kleiner Halbton ist aber nach unserer Auffassung die Definition des Halbtones *-is*. Das gleiche gilt für die erniedrigten Töne.

Es liegt somit nahe, das Tonfeld von Tab. 2 in die neuen Bezeichnungen zu „übersetzen" (Tab. 4); zur größeren Bequemlichkeit fügen wir in Tab. 5 eine Übersicht der beiden Schreibweisen an.

Tabelle 4.
Das 53stufige Tonfeld in Starke-Würschmidts Bezeichnungsweise.

$\underline{ais}$	$\underline{eis}$	$\underline{his}$	$\overline{fisis}$	$\overline{cisis}$	$\overline{gisis}$	$\overline{disis}$	$\overline{aisis}$	$\overline{eisis}$
fis	*cis*	*gis*	*dis*	*ais*	*eis*	*his*	$\overline{\overline{fisis}}$	$\overline{\overline{cisis}}$
$\underline{d}$	$\underline{a}$	$\underline{e}$	$\underline{h}$	$\overline{fis}$	$\overline{cis}$	$\overline{gis}$	$\overline{dis}$	$\overline{ais}$
$\underline{\underline{b}}$	*f*	*c*	*g*	*d*	*a*	*e*	*h*	$\overline{\overline{fis}}$
$\underline{ges}$	$\underline{des}$	$\underline{as}$	$\underline{es}$	$\underline{b}$	$\overline{f}$	$\overline{c}$	$\overline{g}$	$\overline{d}$
$\underline{\underline{eses}}$	$\underline{\underline{bb}}$	*fes*	*ces*	*ges*	*des*	*as*	*es*	*b*
$\underline{ceses}$	$\underline{geses}$	$\underline{deses}$	$\underline{ases}$	$\underline{eses}$	$\underline{bb}$	$\overline{fes}$	$\overline{ces}$	$\overline{ges}$

Wie man aus Tab. 4 sieht, sind die Töne des 53stufigen Tonfeldes in viel einfacherer Weise bezeichnet als bei v. Oettingen. Doppelte und dreifache Kommastriche kommen außer bei $\overline{\overline{fis}}$, $\overline{\overline{fisis}}$; $\underline{\underline{b}}$, $\underline{b}$ überhaupt nicht mehr vor und Reihen ohne Kommastriche wechseln mit solchen mit einem einzigen Kommastrich ab. Verbindet man die Felder *dis—d—des* durch eine (in der Figur gestrichelte) Linie, die „chromatische Achse v. Oettingens" [1]), so sieht man, daß links von

[1]) A. v. Oettingen, Abh. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Kl. **34**, 182, 1916.

dieser Achse die Kommas nur unter den Tonzeichen, rechts davon nur über ihnen vorkommen.

Tabelle 5.

v. Oettingen	Starke	v. Oettingen	Starke
$\underline{X\ is}$	$\overline{x\ is}$	$\overline{X\ es}$	$\underline{x\ es}$
$\underline{\underline{X\ is}}$	$x\ is$	$\overline{\overline{X\ (e)s}}$	$x\ (e)s$
$\underline{\underline{\underline{X\ isis}}}$	$\overline{x\ isis}$	$\overline{\overline{\overline{X\ (e)ses}}}$	$\underline{x\ (e)ses}$
Fis	$\overline{fis}$	*B*	$\underline{\underline{b}}$
$\underline{\underline{Fisis}}$	$\overline{\overline{fisis}}$	$\overline{\overline{Bb}}$	$\underline{\underline{bb}}$

In Tab. 6 ist das Auftreten der einzelnen Töne nach der neuen Bezeichnungsweise zusammengestellt; wie man sieht, ist die Anordnung viel einfacher.

Tabelle 6.

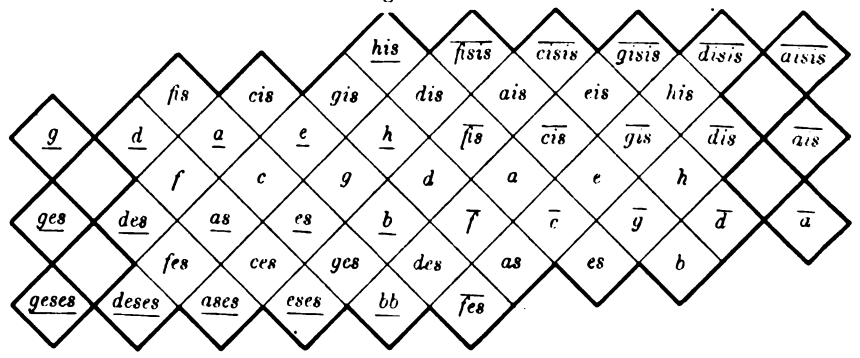
		c	d	e	f	g	a	h
I. Ohne Kommastrich:	Ganze Töne	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*a*	*h*
	Erhöhte Töne	*cis*	*dis*	*eis*	*fis*	*gis*	*ais*	*his*
	Erniedr. Töne	*ces*	*des*	*es*	*fes*	*ges*	*as*	*b*
II. 1 Kommastrich oben:	Ganze Töne	$\overline{c}$	$\overline{d}$	—	$\overline{f}$	$\overline{g}$	—	—
	Erhöhte Töne	$\overline{cis}$	$\overline{dis}$	—	$\overline{fis}$	$\overline{gis}$	—	—
	Erniedr. Töne	—	—	$\overline{fes}$	—	—	—	—
	Dopp. erh. T.	$\overline{cisis}$	$\overline{disis}$	—	$\overline{fisis}$	$\overline{gisis}$	$\overline{aisis}$	—
III. 1 Kommastrich unten:	Ganze Töne	—	$\underline{d}$	$\underline{e}$	—	—	$\underline{a}$	$\underline{h}$
	Erhöhte Töne	—	—	—	—	—	—	$\underline{his}$
	Erniedr. Töne	—	$\underline{des}$	$\underline{es}$	—	—	$\underline{as}$	$\underline{b}$
	Dopp. ern. T.	—	$\underline{deses}$	$\underline{eses}$	—	$\underline{geses}$	$\underline{ases}$	$\underline{bb}$
IV. 2 Kommastriche oben:	Erhöhte Töne	—	—	—	$\overline{\overline{fis}}$	—	—	—
	Dopp. erh. T.	—	—	—	$\overline{\overline{fisis}}$	—	—	—
V. 2 Kommastriche unten:	Erniedr. Töne	—	—	—	—	—	—	$\underline{\underline{b}}$
	Dopp. ern. T.	—	—	—	—	—	—	$\underline{\underline{bb}}$

Um die Bezeichnungsweise noch mehr zu vereinfachen, kann man noch die doppelt gestrichenen $\overline{\overline{fis}}$, $\overline{\overline{fisis}}$, $\underline{\underline{b}}$, $\underline{\underline{bb}}$ durch schismatisch ver verwandte Töne ersetzen, nämlich

$$\overline{\overline{fis}} = 15\,345 \text{ durch } \underline{ges} = 15\,297$$
$$\overline{\overline{fisis}} = 17\,118 \text{ durch } \underline{g} = 17\,070$$
$$\underline{\underline{b}} = 24\,988 \text{ durch } \overline{ais} = 25\,036$$
$$\underline{\underline{bb}} = 23\,215 \text{ durch } \overline{a} = 23\,263$$

Verschiebt man noch die einzelnen Reihen so, daß die chromatische Achse senkrecht zu den Quintenreihen steht, so erhält man für das Tongewebe das Bild der Tab. 7.

Tabelle 7. Tonfeld bezogen auf die chromatische Achse.



Das Bild zeigt bemerkenswerte Symmetrieeigenschaften. In der mittleren Reihe stehen lediglich die sieben Grundtöne (vgl. hierzu v. **Oettingens** Leitsatz 17), die durch Quintenschritte nach aufwärts und abwärts von *d* aus gebildet sind, von ihnen aus gelangt man durch Erhöhung und Erniedrigung um je einen kleinen Halbton (das kleine „Chroma“) zu den mit *-is* und *-es* bezeichneten Tönen. (System der Tab. 8a.) Durch den Terzenschritt nach oben oder unten sind die mit Kommastrich bezeichneten Ganz- und Halbtöne eingeführt, die gleichfalls nach rechts in Quinten, nach oben in Halbtönen fortschreiten. (System der Tab. 8b.)

Tabelle 8.

a)

fis	*cis*	*gis*	*dis*	*ais*	*eis*	*his*
f	*c*	*g*	*d*	*a*	*e*	*h*
fes	*ces*	*ges*	*des*	*as*	*es*	*b*

b)

				$\underline{his}$	$\overline{fisis}$	$\overline{cisis}$	$\overline{gisis}$	$\overline{disis}$	$\overline{aisis}$
$\underline{g}$	$\underline{d}$	$\underline{a}$	$\underline{e}$	$\underline{h}$	$\overline{fis}$	$\overline{cis}$	$\overline{gis}$	$\overline{dis}$	$\overline{ais}$
$\underline{ges}$	$\underline{des}$	$\underline{as}$	$\underline{es}$	$\underline{b}$	$\overline{f}$	$\overline{c}$	$\overline{g}$	$\overline{d}$	$\overline{a}$
$\underline{geses}$	$\underline{deses}$	$\underline{asas}$	$\underline{eses}$	$\underline{bb}$	$\overline{fes}$				

Von den Grundtönen treten *d*, seine Oberquinte *a* und seine Unterquinte *g* sowohl erhöht als vertieft um ein Komma auf, die zweite Oberquinte *e* und die dritte Oberquinte *h* nur vertieft, dagegen die zweite Unterquinte *c* und die dritte Unterquinte *f* nur erhöht.

Die um ein und um zwei Halbtöne erhöhten Töne der um ein Komma erhöhten Grundtöne $\overline{f}$, $\overline{c}$, $\overline{g}$, $\overline{d}$, $\overline{a}$ treten sämtlich auf, ebenso die um ein und um zwei Halbtöne erniedrigten der um ein Komma erniedrigten fünf Grundtöne $\underline{g}$, $\underline{d}$, $\underline{a}$, $\underline{e}$, $\underline{h}$. Besonders stehen $\overline{\text{fes}}$ und $\overline{\text{his}}$.

Tabelle 9.

	539	491	743	539	491	539	743	491	539
c	$\overline{c}$	$\underline{\text{deses}}$	*cis*	$\overline{\text{cis}}$	$\underline{\text{des}}$	*des*	$\overline{\text{cisis}}$	$\underline{d}$	*d*
d	$\overline{d}$	$\underline{\text{eses}}$	*dis*	$\overline{\text{dis}}$	$\underline{\text{es}}$	*es*	$\overline{\text{disis}}$	$\underline{e}$	*e*
f	$\overline{f}$	$\underline{\text{geses}}$	*fis*	$\overline{\text{fis}}$	$\underline{\text{ges}}$[1])	*ges*	$\overline{\text{fisis}}$	$\underline{g}$[2])	*g*
g	$\overline{g}$	$\underline{\text{ases}}$	*gis*	$\overline{\text{gis}}$	$\underline{\text{as}}$	*as*	$\overline{\text{gisis}}$	$\underline{a}$	*a*
a	$\overline{a}$[3])	$\underline{\text{bb}}$	*ais*	$\overline{\text{ais}}$[4])	$\underline{b}$	*b*	$\overline{\text{aisis}}$	$\underline{h}$	*h*

539 = Komma, 491 = Komma — Schisma, 743 = Komma + Kleisma.

	491	539	743	491
e	*fes*	$\overline{\text{fes}}$	*eis*	*f*
c	*his*	$\underline{\text{his}}$	*ces*	*h*

c = 0	*d* = 5 115	*f* = 12 494	*g* = 17 609	*a* = 22 724
$\overline{c}$ = 539	$\overline{d}$ = 5 654	$\overline{f}$ = 13 033	$\overline{g}$ = 18 148	$\overline{a}$ = 23 263
$\underline{\text{deses}}$ = 1030	$\underline{\text{eses}}$ = 6 145	$\underline{\text{geses}}$ = 13 524	$\underline{\text{ases}}$ = 18 639	$\underline{\text{bb}}$ = 23 754
cis = 1773	*dis* = 6 888	*fis* = 14 267	*gis* = 19 382	*ais* = 24 497
$\overline{\text{cis}}$ = 2312	$\overline{\text{dis}}$ = 7 427	$\overline{\text{fis}}$ = 14 806	$\overline{\text{gis}}$ = 19 921	$\overline{\text{ais}}$ = 25 036
$\underline{\text{des}}$ = 2803	$\underline{\text{es}}$ = 7 918	$\underline{\text{ges}}$ = 15 297	$\underline{\text{as}}$ = 20 412	$\underline{b}$ = 25 527
des = 3342	*es* = 8 457	*ges* = 15 836	*as* = 20 951	*b* = 26 066
$\overline{\text{cisis}}$ = 4085	$\overline{\text{disis}}$ = 9 200	$\overline{\text{fisis}}$ = 16 579	$\overline{\text{gisis}}$ = 21 694	$\overline{\text{aisis}}$ = 26 809
$\underline{d}$ = 4576	$\underline{e}$ = 9 691	$\underline{g}$ = 17 070	$\underline{a}$ = 22 185	$\underline{h}$ = 27 300
d = 5115	*e* = 10 230	*g* = 17 609	*a* = 22 724	*h* = 27 839
	fes = 10 721			*ces* = 28 330
	$\overline{\text{fes}}$ = 11 260			$\underline{\text{his}}$ = 29 073
	eis = 12 003			*his* = 29 612
	f = 12 494			*c'* = 30 103

1) An Stelle von $\underline{\text{ges}}$ steht bei v. Oettingen $\overline{\overline{\text{fis}}}$ (48 nach rechts).
2) „ „ „ $\underline{g}$ „ „ „ „ $\overline{\overline{\text{fisis}}}$ (48 „ „).
3) „ „ „ $\overline{a}$ „ „ „ „ $\underline{\underline{\text{bb}}}$ (48 „ links).
4) „ „ „ $\overline{\text{ais}}$ „ „ „ „ $\underline{\underline{b}}$ (48 „ „).

Gegenüber dem v. Oettingenschen Quinte-Terzen-Tongewebe hat das vorliegende nur den kleinen Nachteil, daß vier reine Terzen ausfallen, d. h. durch schismatische ersetzt werden, und sonst noch entsprechende Veränderungen der auftretenden Zweiklänge bedingt sind; dagegen hat es den Vorteil vollkommenster Symmetrie, der besonders in der in Tab. 9 gegebenen graphischen Darstellung deutlich zutage tritt. Die Ganztöne sind in vollkommen gleicher Weise und symmetrisch in je neun Intervalle geteilt, bei den beiden Halbtönen *e—f* und *h—c* ist die Teilung in vier Intervalle unsymmetrisch, jedoch ist die Symmetrie zwischen *e—f* und *c—h* vorhanden.

Nach diesen Ausführungen dürfte die von mir im Anschluß an Auerbach und Starke gewählte Tonschrift nicht nur gerechtfertigt sein, sondern gegenüber der v. Oettingenschen mancherlei Vorteile bieten.

Erlangen, Phys. Inst., 5. März 1921.

Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der

Deutschen Physikalischen Gesellschaft

als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen"

5. Band, 2. u. 3. Heft **1921**

Zur Feinstruktur der Röntgenspektren III. M-Serie und Auswahlprinzip.

Von **Adolf Smekal.**

(Eingegangen am 5. März 1921.)

Als Ergänzung zu den beiden vorangegangenen Mitteilungen[1]) werden im folgenden die M-Linien, ähnlich wie früher die L-Linien, in ein Frequenzschema zu bringen versucht, ferner wird die Frage diskutiert, ob und in welcher Form das Auswahlprinzip auch für Übergänge zwischen nicht-wasserstoffähnlichen Energieniveaus Geltung hat.

§ 1. *M*-Serie. Sämtliche (9) bekannten M-Linien sind bisher bloß bei Uran und Thorium gemessen worden[2]), so daß sich die folgende Besprechung fast ausschließlich auf diese Elemente beschränken muß.

Nach Sommerfeld entsprechen die drei weichsten M-Linien den (nunmehr im Anschluß an die vorangehenden Mitteilungen in drei Quantenzahlen ausgedrückten) Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} M_\alpha &= M_1\,(3,0,0) - N_1\,(4,0,0), \\ M_{\alpha'} &= M_1\,(3,0,0) - N_2\,(3,1,0), \\ M_\beta &= M_2\,(2,1,0) - N_2\,(3,1,0). \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Bildet man den Wellenlängenabstand von M_α bzw. $M_{\alpha'}$ und M_1, sowie M_β und M_2, so zeigt sich, daß er sich nur minimal mit der Ordnungszahl verändert. Versucht man dasselbe mit der Linie M_γ, die ihrer Wellenlänge nach noch zu M_2 gehören könnte, so zeigt sich ein wesentlich beträchtlicherer Gang. Derselbe muß aber aus theoretisch leicht einzusehenden Gründen wieder verschwinden, wenn man M_8 mit der ihm zugeordneten Kante paart, die möglicherweise M_3 sein kann. In der Tat erweist sich diese und die analoge Differenz für M_δ als konstant, so daß beide Linien zu M_8 gehören:

---

[1]) A. Smekal, ZS. f. Phys. **4**, 26—45, 1921 (I); ebenda **5**, 91—106, 1921 (II). Die Bezeichnungsweise der zweiten Mitteilung ist hier unverändert beibehalten worden.

[2]) W. Stenström, Diss. Lund 1919 und Ann. d. Phys. **57**, 347, 1918.



Tabelle 1.

$\Delta\lambda . 10^{11}$	$M_\gamma - M_3$	$M_\delta - M_3$
U 92	598	70
Th 90 . . .	598,5	69

Ob M_γ und M_δ zugleich auch ein Dublett bilden, d. h. zwei benachbarten N-Niveaus angehören, läßt sich bei einer so weichen Serie und noch dazu aus bloß zwei Wellenlängendifferenzen allein nicht feststellen. In der Tat ist das nicht der Fall, man findet nämlich in Frequenzen pro Rydbergzahl:

Tabelle 2.

	U	Th	W
$M_3 - M_\gamma$	54,67	48,78	16,2
$M_3 - M_\delta$	7,6	6,6	—

Benutzt man den extrapolierten M_3-Wert vom Wolfram, so findet man hier ein N-Niveau, das innerhalb der Fehlergrenzen mit dem N_3-Niveau der Tabelle 5 der zweiten Mitteilung übereinstimmt. Hiernach ist also:

$$M_\gamma = M_3 - N_3 \tag{2}$$

und es muß die Beziehung gelten:

$$M_\gamma = K_\alpha + L_\gamma - K_\beta$$

oder auch

$$M_\gamma = L_3 - L_1 - (L_\varphi - L_\gamma). \tag{3}$$

Gleichung (3) läßt sich prüfen mittels der L-Kantenmessungen von Duane und Patterson [1]).

Tabelle 3.

	$L_3 - L_1$	$L_\varphi - L_\gamma$	Δ	M_γ
W 74	139,0 ± 2,8	— 10,5	149,5 ± 2,8	149,6
Pt 78	174,4 ± 1,3	+ 2,2	172,2 ± 1,3	171,6
Au 79	181,3 ± 1,4	+ 4,8	176,5 ± 1,4	178,2
Tl 81	199,2 ± 2,3	+ 7,3	191,9 ± 2,3	189,8
Pb 82	208,3 ± 1,6	+ 14,4	193,9 ± 1,6	195,40
Bi 83	221,0 ± 1,7	+ 17,3	203,7 ± 1,7	201,44
Th 90	308 ± 2	+ 59	249 ± 2	249,22
U 92	340 ± 2	+ 78	262 ± 2	262,51

In der Tabelle 3 ist die rechte Seite von (3) mit Δ bezeichnet. Die in dieser Kolonne angeführten Zahlen sind nur mit jenen Fehlergrenzen versehen, welche von der Unsicherheit der L-Kantenmessungen

[1]) W. Duane u. R. A. Patterson, Proc. Nat. Acad. 6, 509, 1920.

herrühren, die wirklichen sind daher etwas größer. In Anbetracht dieses Umstandes ist die erzielte Übereinstimmung wohl als eine vollkommene zu bezeichnen. Bemerkenswert ist, daß L_φ und L_γ sich zwischen Pt und Ir „überschneiden" und daß dies im Gange der Zahlen ganz folgerichtig zum Ausdruck kommt[1]).

Wie man aus Tabelle 2 entnimmt, gilt ferner

$$M_\delta = M_3 - O, \tag{4}$$

wobei mit O so wie in der früheren Mitteilung generell alle O-Niveaus bezeichnet sind. Ähnlich findet man aus Stenströms Angaben

$$M_{\gamma_2} = M_2 - O, \tag{5}$$

ferner scheint

$$M_\varepsilon = M_4 - N_4 = L_\chi - L_\upsilon \tag{6}$$

zu sein, wo M_4 und N_4 die betreffenden Niveaus der Tabelle 5 bedeuten; letztere Beziehung ist bei U und Th innerhalb der hier allerdings nicht geringen Fehlergrenzen gerade noch erfüllt, kann aber, da M_ε vorläufig nur bei diesen beiden Elementen gemessen worden ist, noch nicht anderweitig, wo genauere Messungen der L-Linien vorliegen, geprüft werden.

Bezüglich der übrigen Linien sei noch erwähnt, daß M_{β_2} aus Auswahlprinzipgründen nicht durch M_2 (2, 1, 0) — N_1 (4, 0, 0) dargestellt sein kann, was numerisch bei Th naheliegend wäre; dies dokumentiert sich auch dadurch, daß M_β und M_{β_2} noch bei den Elementen Er, $z = 68$, bis Dy, $z = 66$, getrennt gemessen werden konnte, während das M_α, $M_{\alpha'}$-Dublett, das ja ebenfalls in N_1 (4, 0, 0) bzw. N_2 (3, 1, 0) wurzelt, hier bereits längst zu einer einzigen Linie zusammenfließt. Vielmehr dürfte M_{β_2} zu M_1 gehören und ist dann durch $M_1 - O$ dargestellt. Die Entstehung von M_{α_2} hingegen dürfte analog jener von L_{α_3} beschaffen sein (siehe weiter unten).

Die bisherigen Überlegungen haben zusammen mit den Ergebnissen der zweiten Mitteilung im ganzen zu fünf verschiedenen N-Niveaus geführt, die im Sinne zunehmender Größe mit N_1 bis N_5 bezeichnet werden mögen. Auf Grund der Vierquantigkeit der N-Schale können hingegen 10 verschiedene N-Niveaus erwartet werden, so daß, abgesehen von etwa ausfallenden Niveaus, entweder noch einige der übrigen vorläufig unbemerkt geblieben sind oder sehr nahe mit den aufgezählten zusammenfallen.

---

[1]) Benutzt man für L_φ und L_γ die neuen Präzisionsmessungen von D. Coster, ZS. f. Phys. 4, 178, 1921, so ergibt sich eine noch wesentlich vollständigere Übereinstimmung als in Tabelle 3. Man erhält für Δ folgende Werte: Au 177,8, Tl 190,1, Pb 194,8, Bi 203,4. Der Wert für Pt fällt hingegen heraus, weil hier nach Coster $L_\varphi - L_\gamma = 0$ sein soll (Anm. b. d. Korrektur).

Abschließend stellen wir noch alle erprobten und vermuteten Frequenzformeln für die M-Linien zusammen.

Tabelle 4.

$M_{\alpha'} = M_1 - N_2$, $M_\beta = M_2 - N_2$, $M_\gamma = M_3 - N_3$, $M_\varepsilon \backsim M_4 - N_4$,
$M_\alpha = M_1 - N_1$, $M_{\gamma_2} \backsim M_2 - O$, $M_\delta = M_3 - O$,
$M_{\beta_2} \backsim M_1 - O$.

Diese Linien finden sich ebenso wie die L-Linien in der der zweiten Mitteilung beigegebenen Abbildung graphisch dargestellt.

§ 2. Auswahlprinzip. Nach der Form, in welcher Sommerfeld[1]) das Auswahlprinzip auf die bisher bloß berücksichtigten wasserstoffähnlichen Energieniveaus anwendet, soll die Abnahme des Azimutalquantums um eine Einheit bei Übergängen zwischen zwei Energieniveaus verschiedener Quantensumme zu relativ großer Intensität führen gegenüber dem Falle, daß das Azimutalquantum unverändert bleibt. Die nach der Theorie der wasserstoffähnlichen Spektren außerdem noch zugelassene Möglichkeit einer Zunahme des Azimutalquantums um eine Einheit kam bei dem bisherigen Stande der Röntgenspektra-Feinstrukturtheorie noch nicht ernstlich in Betracht.

Im folgenden wird — wie auch bereits in (1) — bei Angabe eines Quantenzahltripels mit der ersten Ziffer stets jene Quantenzahl gemeint, welche beim ebenen Problem zum Azimutalquantum degeneriert, mit der zweiten ebenso die „radiale" Quantenzahl, während die Rolle der dritten hier nicht mehr so eindeutig ist, wie z. B. bei der Richtungsquantelung des Zeemaneffektes und daher noch offen bleiben muß. In welcher Form das Auswahlprinzip nun auch bei Berücksichtigung der dritten Quantenzahl gilt, ist a priori kaum vorauszusehen, da ein Anwendungsversuch des Bohrschen Korrespondenzprinzips die Kenntnis der Elektronenbahnen selbst voraussetzen würde und darum vorläufig unausführbar ist. Man muß daher umgekehrt trachten, die hier gültige Form des Auswahlprinzips aus der gefundenen Zuordnung hauptsächlich der K- und L-Linien zu entnehmen, wobei sich der Mangel an exakten relativen Intensitätsmessungen der Linien allerdings sehr störend bemerkbar macht.

Zunächst sei daran erinnert, daß nach dem ersten Teile dieser Arbeit den drei L-Kanten die Zuordnungen

$$L_1\ (2, 0, 0), \qquad L_2\ (1, 1, 0), \qquad L_3\ (1, 0, 1)$$

zukommen, ferner ist, wie bereits in (1) angegeben:

$$M_1\ (3, 0, 0), \qquad M_2\ (2, 1, 0).$$

---

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 1, 135, 1920.

Da die Intensitätsverhältnisse bei K_a, $K_{a'}$, L_a, $L_{a'}$, L_β (und ebenso M_a, $M_{a'}$, M_β) bereits von Sommerfeld auf Grund der oben erwähnten Form des Auswahlprinzips in befriedigender Weise erklärt werden konnten, bleiben bezüglich dieser Energieniveaus nur mehr die Übergänge $K_{a_3}: L_3\,(1, 0, 1) \rightarrow K(1, 0, 0)$ und $L_a: M_2\,(2, 1, 0) \rightarrow L_3\,(1, 0, 1)$, sowie $K_{\beta''}$ [1]$: M_2\,(2, 1, 0) \rightarrow K\,(1, 0, 0)$ übrig (vgl. die Abbildung der II. Mitteilung), die alle obiger Form des Auswahlprinzips entsprechen, während die nicht realisierten Übergänge $M_1\,(3, 0, 0) \rightarrow L_3\,(1, 0, 1)$ und $M_1\,(3, 0, 0) \rightarrow K(1, 0, 0)$ zutreffenderweise ausgeschlossen bleiben.

Die Ermittlung der Zuordnung von M_3 als einem, wie früher gezeigt, nicht-wasserstoffähnlichen Niveau stößt hingegen auf Schwierigkeiten. Die Existenz der starken Linien K_β und L_φ [2]) legt für M_3 das Azimutalquantum 2 nahe, was zu der nun noch einzig möglichen Annahme

$$M_3\,(2, 0, 1)$$

führt, die bei bloß zwei Quantenzahlen natürlich ausgeschlossen ist, so daß Sommerfeld in der großen Intensität von K_β einen Verstoß gegen das Auswahlprinzip erblicken mußte, wenn diese Linie nicht zu $M_2\,(2, 1, 0)$ zugeordnet werden konnte. Diese Schwierigkeit wird hier also zwanglos vermieden und man hat $K_\beta: M_3\,(2, 0, 1) \rightarrow K\,(1, 0, 0)$, $L_\varphi: M_3\,(2, 0, 1) \rightarrow L_3\,(1, 0, 1)$. Hingegen ist nunmehr das Ausfallen der Übergänge $M_3\,(2, 0, 1) \rightarrow L_1\,(2, 0, 0)$ und $M_3\,(2, 0, 1) \rightarrow L_2\,(1, 1, 0)$ unverständlich, wenn man nicht die Zusatzannahme macht, daß bei Übergängen zwischen nicht-wasserstoffähnlichen Energieniveaus benachbarter Schalen die dritte Quantenzahl überhaupt unverändert bleiben muß [3]). Behält man diese Annahme bei, so folgt bei der Zuordnung

$$M_4\,(1, 1, 1)$$

zwanglos das Ausfallen der entsprechenden Übergänge nach L_1 und L_2. Für alle Fälle verursacht hingegen die Zuordnung von M_5 gewisse Schwierigkeiten durch das Auftreten der relativ starken Linie L_ε, der man jetzt keinen Übergang abnehmenden Azimutalquantums mehr zuordnen kann. Behalten wir unsere Regel aber trotzdem ohne Rücksicht auf das Azimutalquantum bei, das nun bei L_ε um eine Einheit zunehmen muß, so kommen wir zu

$$M_5\,(1, 2, 0),$$

[1]) Entspricht einem von Siegbahn und Hjalmar gefundenen harten K_β-Begleiter.

[2]) Unter allen dem Niveau L_3 zugeordneten Linien besitzt nach W. Duane und R. A. Patterson (Proc. Nat. Acad. **6**, 518, 1920) L_φ die größte Intensität.

[3]) Wie das Vorhandensein von K_{a_3} zeigt, scheint das K-Niveau eine Ausnahmestellung einzunehmen.

ohne daß dieses Niveau aber jetzt wasserstoffähnlich sein darf [1]). Damit ist das Auftreten von L_ε und L_η ermöglicht, das Ausfallen von M_5 (1, 2, 0) → L_3 (1, 0, 1) hingegen erklärt. — Allerdings scheint die bei den leichteren Elementen auftretende relativ starke Linie L_{a_3} für diesen Übergang verantwortlich gemacht werden zu sollen. Man sieht schon aus dem Umstande, daß die relativen Intensitätsverhältnisse mancher Linien für hohe und niedrige Ordnungszahlen nicht dieselben zu sein scheinen, daß derartige formale Betrachtungen wie die obige, namentlich die bezüglich der dritten Quantenzahl benutzte Regel, nur ganz provisorische sein können, und daß reichhaltigeres und genaueres Material über die Intensitäten, sowie höchstwahrscheinlich auch ein Eingehen auf das Modell selbst erforderlich sein werden, um in diesen Fragen weiterzukommen. —

Bezüglich der N-Niveaus läßt sich infolge der Lückenhaftigkeit des M-Linien-Materials, abgesehen von der Zuordnung von N_1, wohl kaum schon ein Beitrag zu den Auswahlprinzipfragen erhoffen. Erwähnenswert scheint nur, daß zu N_4 dem Anscheine nach die Linien K_γ, L_χ und M_ε gehören, denen die Niveaus K, bzw. L_3 und M_4 entsprechen, also sämtlich Schalenzustände mit dem Azimutalquantum 1, so daß N_4 entweder das gleiche oder das Azimutalquantum 2 zukommen dürfte.

§ 3. Abschließende Bemerkungen. Nach den Kosselschen Vorstellungen vom Mechanismus der Röntgenlinien-Emission ist es wohl unerläßlich anzunehmen, daß jedes Energieniveau, das an der Entstehung etwa einer K-Linie beteiligt ist, auch zur Entstehung von mindestens einer Linie einer weicheren Serie Veranlassung gibt. Das gleiche muß dann auch für die Niveaus gelten, welche bei einer L-Emission in Wirkung treten, und so fort bis an die Atomoberfläche [2]). Prüfen wir auf Grund dieser Folgerung die Vollständigkeit des in der Abbildung der II. Mitteilung dargestellten Linienmaterials, so ist ersichtlich, daß sie mit Sicherheit nur für die Niveaus M_5, N_5, N_4, N_3 usw. nicht erfüllt ist. Bis auf das Niveau M_5 können alle genannten Energiestufen nur Linien der bisher unbeobachtbaren N-Serie (O-Serie usw.) ergeben. Das Niveau M_5 läßt also noch die Existenz von M-Linien voraussehen, die härter sind als M_ε. Abgesehen von

[1]) Daß diese Möglichkeit wirklich gegeben ist, braucht wohl nicht eigens näher ausgeführt zu werden.

[2]) Hierbei ist völlig abgesehen von der interessanten Frage, ob Atome mit verschiedenen Zuständen ihrer inneren Schalen bereits normalerweise vorkommen oder wie die „Anregung", die zu diesen Zuständen führt, beschaffen ist.

den Messungen von **Karcher**[1]), welche das Gebiet von M_ε nur unwesentlich zu überschreiten scheinen, findet sich in der Literatur bisher nur ein einziger diesbezüglicher Hinweis. **Siegbahn**[2]) gibt an, daß sich auf einer Aufnahme der M-Serie des Urans drei Linien $\lambda = 4{,}328$, $4{,}950$, $5{,}045 \cdot 10^{-8}$ cm vorfanden, die nach ihrem Aussehen einer höheren Ordnung angehören dürften, aber auf Verunreinigungen zurückgeführt wurden. Faßt man die Linien als von der II. Ordnung auf, so ergeben sich Frequenzwerte, die gerade in den Bereich von M_3 bis M_5 fallen. Vielleicht wird also eine genauere Untersuchung derartige Linien in Bälde zutage fördern.

Betrachtet man die Anzahl der Linien, welche in die einzelnen Niveaus münden, so zeigt sich, wie auch gar nicht anders zu erwarten, diese Zahl, sowie auch die Intensitätssumme der betreffenden Linien für das energieärmste Niveau jeder Elektronenschale am größten.

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß die graphischen Darstellungen aller L-Linien, die einem bestimmten L-Niveau zugeordnet sind, im $\left(\sqrt{\frac{\nu}{R}}, Z\right)$-Diagramm keine Überschneidungen[3]) mehr aufweisen, was als Prüfstein für die Richtigkeit dieser Zuordnung gelten kann. —

Die Linien der L-Serie werden nach dem Früheren in drei Teilserien zerlegt, entsprechend der Dreizahl von L-Absorptionskanten. Im Sinne der Quantelung der Elektronenschalen mittels dreier Quantenzahlen, welche diese Struktur zwanglos vorhersehen läßt, scheint es fernerhin nicht mehr vorteilhaft, die zu L_1 und L_2 gehörigen Linien wegen der „Wasserstoffähnlichkeit" dieser Niveaus von den übrigen abzutrennen und letztere mit einem eigenen Namen („$\varDelta$-Linien") zu belegen. Hingegen wäre es vielleicht im Interesse der Übersichtlichkeit von Nutzen, die Linien innerhalb einer Teilserie einheitlich zu bezeichnen und mit Indices 1, 2, 3 die Zugehörigkeit zu den entsprechenden L-Niveaus zu charakterisieren. Doch wird eine derartige Bezeichnungsänderung zweifellos erst dann angebracht sein, wenn alle angegebenen Frequenzbeziehungen an einem ausgedehnten Materiale hinreichend geprüft und bewährt gefunden sein werden.

---

[1]) J. C. Karcher, Phys. Rev. **15**, 285, 1920.

[2]) M. Siegbahn, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 278, 1916.

[3]) Dementsprechend ist die Schlußbemerkung des Verf. in seiner Notiz, ZS. f. Phys. **3**, 243, 1920, S. 246, bezüglich des „Überschneidens" von L_γ und L_β unzutreffend; sie wurde veranlaßt durch ein Versehen in einem Referate über die Arbeit von S. L. Webster, Proc. Nat. Acad. **6**, 26, 1920.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Ergänzung zu zwei früheren Mitteilungen werden für die M-Linien γ und δ bestimmte Frequenzdarstellungen angegeben, für die übrigen noch nicht erklärten M-Linien die wahrscheinlichsten von den in Betracht kommenden Möglichkeiten. Eine Prüfung über einen größeren Bereich von Ordnungszahlen gestattet nur die Beziehung

$$M_\gamma = L_3 - L_1 - (L_\varphi - L_\gamma),$$

die innerhalb der Fehlergrenzen vollkommene Übereinstimmung ergibt. Es wird gezeigt, wie sich die bei der Kosselschen Zuordnung von K_β scheinbar auftretenden Auswahlprinzip-Schwierigkeiten vermeiden lassen. Hingegen ist es mangels hinreichend genauer relativer Intensitätsangaben für sämtliche Linien nicht möglich, allgemein mit Sicherheit auf die Form des Auswahlprinzips zu schließen, welche für „nicht-wasserstoffähnliche" Energieniveaus Geltung hat.

Wien, II. Phys. Inst. d. Universität, Februar 1921.

Nachschrift bei der Korrektur:

1. Nach einem Briefe Bohrs in der Nature 1921 ergeben allgemeine Untersuchungen über den Aufbau des periodischen Systems der Elemente, daß die Elektronen einer Schale in energetisch verschiedenwertige Gruppen zerfallen, eine Möglichkeit, mit der vom Verfasser bereits im ersten Teile dieser Arbeit gerechnet worden ist. Die in vorstehender und der zweiten Mitteilung aufgestellten Frequenzformeln gelten natürlich unabhängig davon, ob man die einzelnen Röntgenabsorptionskanten als einer Schale energetisch gleichwertiger Elektronen zugehörig interpretiert oder einzelnen energetisch gleichwertigen Untergruppen von Elektronen einer Schale zuordnet.

2. Die neuen L-Präzisionsmessungen der schwersten Elemente von D. Coster (l. c.) bestätigen die Realität des vom Verfasser (II, l. c.) mit L_a, L_e bezeichneten L-Dubletts L_{β_6}, L_{γ_5} an insgesamt fünf Elementen. Infolge Nichtberücksichtigung des Frequenzdefektes zwischen den L- und M-Kanten bei L_{β_6} ($= L_{\beta_7}$ nach Coster), L_f (von Coster nicht beobachtet) und L_ψ wurden diese Linien vom Verfasser einem O-Niveau zugeordnet; berücksichtigt man diesen Defekt nun auch hier, so erhält man in Übereinstimmung mit Costers empirischem Befund an L_{β_7} ein N-Niveau als „Ausgangsniveau" für diese Linien, aus Auswahlprinzipgründen offenbar N_2. Das in der Tabelle V der zweiten Mitteilung mit „O" bezeichnete Niveau ist daher mit N_2



identisch, ferner sind in der dortigen Abbildung die den Linien L_{β_6}, L_f und L_ψ entsprechenden Pfeile von N_2 ausgehend gezeichnet zu denken. Die Frequenzdarstellungen der drei Linien wären somit:

$$L_{\beta_6} = L_1 - N_2, \quad L_f = L_2 - N_2, \quad L_\psi = L_3 - N_2.$$

Die letzte dieser vom Standpunkt der Auswahlprinzip-Fragen besonders interessanten Beziehungen gestattet eine Prüfung in der Form:

$$L_\psi = L_3 - L_1 + L_{\alpha'} + M_\beta = \Delta'.$$

Die nachfolgende Tabelle 5 zeigt die damit erzielte bemerkenswerte Übereinstimmung:

Tabelle 5.

	$L_3 - L_1$	$L_{\alpha'}$	M_β	Δ'	L_ψ
W 74 . . .	139,0	613,8	135,1	887,9	887,8
Pt 78 . . .	174,4	689,7	156,8	1020,9	1018,2
Au 79 . . .	181,3	709,2	162,7	1053,2	1051,9
Tl 81 . . .	199,2	749,4	174,0	1122,6	1025,0
Pb 82 . . .	208,3	770,0	179,9	1158,2	1162,9
Bi 83 . . .	221,0	790,2	186,0	1197,2	1196,9

Über den Einfluß erhöhter Temperatur auf das Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum des Joddampfes von konstanter Dichte.

Von P. Pringsheim.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1921.)

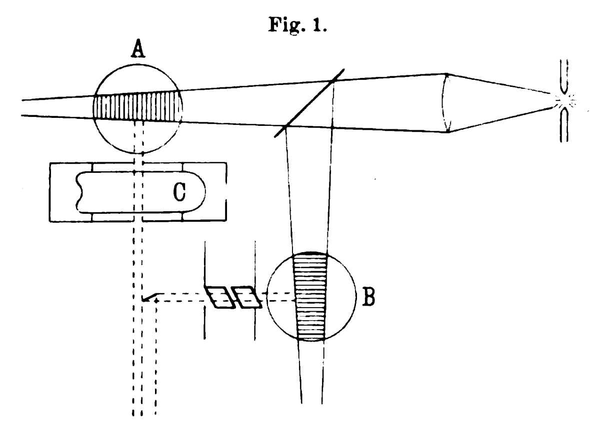
Der Farbumschlag, der in der durch weißes Licht erregten Fluoreszenz des Joddampfes infolge von Temperaturerhöhung bei konstanter Dichte auftritt, ist wiederholt beschrieben worden: von Grün geht die Farbe ins Gelbliche über, ohne daß die subjektiv photometrische Helligkeit sich um mehr als einige Prozent ändert[1]. Ist bei Zimmertemperatur die Fluoreszenzfarbe im stets unverändert gehaltenen Vergleichsrohr A und im Beobachtungsrohr B ganz gleich, so ist bereits bei 100° ein Unterschied erkennbar, bei 200° wird er sehr deutlich, oberhalb 300° erscheint im Vergleich mit A das Leuchten in B rein gelb. Auch findet man bei spektroskopischer Betrachtung die ziemlich scharf einzustellende kurzwellige Grenze des Emissionsspektrums (wenig oberhalb 5000 Å. bei Zimmertemperatur) merklich nach größeren Wellenlängen hin verschoben.

Eine ähnliche Farbänderung wird beobachtet, wenn bei Anwesenheit überschüssiger Jodkristalle durch Erwärmung um wenige Grad die Dichte des Joddampfes im Beobachtungsrohr zunimmt. Wood[2] hat bereits gezeigt, daß diese Erscheinung, wenn nicht ausschließlich, so doch großenteils durch eine sekundäre Wirkung zu erklären ist, nämlich durch die Absorption des Fluoreszenzlichtes in dem vor Austritt aus dem Rohr zu durchsetzenden Joddampf. Mit steigender Dichte wächst die Intensität der Absorptionsbanden im Blaugrün relativ stärker als im Gelb, so daß eine an sich unverändert bleibende Strahlung desto mehr an Intensität im kurzwelligen Gebiet einbüßt, je tiefer und dichter die zu durchdringende Dampfschicht ist. Man erkennt dies sehr deutlich, wenn man in einer mit Joddampf von nicht zu kleiner Dichte gefüllten Kugel einen Fluoreszenzkegel nahe der vorderen Wandung erzeugt und diesen dann gleichzeitig direkt von vorne und in einem hinter der Kugel aufgestellten Spiegel betrachtet: Die beiden Bilder haben durchaus verschiedene Farbe. Aber auch entlang dem erregenden Strahl ändert sich die Farbe des Fluoreszenzlichtes merklich von Blaugrün nach Gelblich, weil aus dem erregenden

[1] ZS. f. Phys. 4, 52, 1921.
[2] Phys. ZS. 15, 317, 1914.

Licht auf seinem Wege durch den Dampf die kürzeren Wellenlängen stärker ausgefiltert werden. Diese beiden Wirkungen: Schwächung des austretenden Fluoreszenzlichtes und Schwächung des an einer bestimmten Stelle erregenden Lichtes durch die Absorption im Dampf existieren natürlich mehr oder weniger in allen Teilen des Bandenspektrums, und darin muß sicher einer der Gründe dafür gesehen werden, daß Wood und Speas [1]) eine so unverhältnismäßig starke Herabsetzung der Fluoreszenzhelligkeit bei Dichteerhöhung fanden. Sie haben nämlich wohl die emittierte Intensität jeweils auf gleiche Zahlen erregter Moleküle reduziert, aber, obwohl in einem Schlußparagraphen der Arbeit die Frage diskutiert wird, bei ihren Berechnungen doch nicht berücksichtigt, daß im gleichen Verhältnis auch die Zahl der absorbierenden Moleküle steigt, was sich in den eben beschriebenen

Fig. 1.



Folgen geltend machen muß und für die Resultate einen Korrektionsfaktor von gar nicht abzuschätzender Größe nötig machen würde. So beschreibt Wood [2]) selbst bei anderer Gelegenheit, wie in dem durch die Hg-Linie 5461 Å. hervorgerufenen Resonanzspektrum die eine der beiden Dublettkomponenten fast ganz durch Selbstabsorption ausgelöscht werden kann, während die andere kaum geschwächt wird.

Es war nun zu untersuchen, ob der Farbenumschlag der Jodfluoreszenz bei bloßer Temperaturerhöhung ohne Änderung der Dampfdichte auf dieselben Ursachen zurückzuführen ist. Zu diesem Zwecke wurde die früher verwandte Versuchsanordnung [3]), wie aus Fig. 1 ersichtlich, folgendermaßen modifiziert: als Vergleichsrohr *A* und als

---

[1]) Phys. ZS. **15**, 317, 1914.

[2]) R. W. Wood und M. Kimura, Phil. Mag. **35**, 252, 1915.

[3]) l. c.

Beobachtungsrohr B werden zwei ganz gleiche Kugeln von 10 cm Durchmesser benutzt, die mit bei 15° gesättigtem Joddampf gefüllt waren; das von A ausgesandte Licht konnte durch zwei Nicolsche Prismen in bekannter Weise geschwächt werden, das von B kommende Licht ging noch durch ein drittes Rohr C hindurch, das in ganz gleicher Weise mit Joddampf beschickt war und in der früheren Arbeit als Fluoreszenz emittierendes „Beobachtungsrohr“ gedient hatte. C befand sich in einem elektrisch heizbaren Ofen; zwei in dessen Wandung eingeschnittene kreisförmige Öffnungen gestatteten das Anvisieren von B durch C in einer Richtung senkrecht zur Ofenachse. Nachdem auf gleiche Helligkeit eingestellt war, wurde der Ofen angeheizt und allmählich auf 350° erwärmt, ohne daß Farbe oder Intensität des von B ans Auge gelangenden Lichtes sich in wahrnehmbarem Maße änderte. Zur Kontrolle wurde alsbald der Ofen mit dem Rohre C in den Strahlengang des erregenden Lichtes an die Stelle von B gebracht: die Fluoreszenz des heißen Joddampfes war rein gelb und ging allmählich mit fortschreitender Abkühlung wieder ins Grün über.

Damit ist eindeutig bewiesen, daß infolge der Erhitzung des Joddampfes bei konstanter Dichte die Fluoreszenzfarbe sich nicht erst sekundär durch intensivere Absorption eines Spektralbereiches ändert, sondern daß das emittierte Licht selbst bereits eine andere spektrale Zusammensetzung besitzen muß. Dieses kann nun seinerseits auf zweierlei Weise vor sich gehen: 1. Der Erregungsprozeß wird nicht direkt beeinflußt, dieselben Moleküle absorbieren im Mittel immer Strahlung derselben Frequenz, und nur die Rückkehr in den unerregten Zustand, der eigentliche Emissionsprozeß, verläuft je nach der Temperatur auf verschiedene Art; dann müßte also die Verteilung der Energie auf die Linien jedes einzelnen monochromatisch erregten Resonanzspektrums von der Temperatur abhängen, oder auch es könnte ein solches Resonanzspektrum bei Erwärmung in ein vollständiges Bandenspektrum übergeführt werden, ähnlich wie bei der Zumischung eines Edelgases. 2. Die Moleküle sind bei geänderter Temperatur im Mittel von vornherein in geänderten „optischen Anfangszuständen“, sie sind infolge andersquantiger Kernschwingungs- und Rotationsenergie auf andere Absorptionsfrequenzen abgestimmt, und es werden daher durch das einfallende weiße Licht andere Frequenzen des Bandenspektrums vorzüglich erregt. In diesem Falle muß die Variation des Emissionsspektrums bei Temperaturerhöhung von einer im gleichen Sinne verlaufenden Variation im Absorptionsspektrum begleitet sein; denn da die Resonanzspektren immer nur ein Geringes nach kürzeren Wellen-

längen über die erregende Linie hinausgreifen, wird eine Verminderung der Absorption im kurzwelligen Gebiet auch eine herabgesetzte Fluoreszenzhelligkeit in diesem Bereich zur Folge haben.

In der Tat ist von früheren Beobachtern [1]) bereits gefunden worden, daß bei konstanter Dichte eine Temperaturerhöhung die Gesamtabsorption im Joddampf herabsetzt, und zwar im Blaugrün stärker als im Gelb. Das Phänomen ist aber, wie genauere Messungen zeigen, sehr viel komplizierter. Das Absorptionsspektrum des Joddampfes wurde, um dies festzustellen, teils okular mit Hilfe eines Hilgerschen Spektrometers, teils photographisch untersucht; zu diesem letzteren Zweck wurde neben dem Hilgerschen Apparat ein großes Rowlandsches Plangitter in Verbindung mit einem Fernrohrobjektiv von 12 cm Durchmesser und 150 cm Brennweite verwandt. Da es mir nicht so sehr um absolute Wellenlängenbestimmungen als um die Auffindung relativer Änderungen zu tun war, begnügte ich mich bei der subjektiven Beobachtung mit der am Hilgerschen Apparat angebrachten Trommeleichung, die durch Vergleich mit den Hauptlinien einer Hg-Bogenlampe kontrolliert wurde; bei der photographischen Aufnahme wurde immer eine der in das betreffende Spektralgebiet fallenden Hg-Linien mit abgebildet und so der Anschluß an die subjektiven Messungen ermöglicht. Als Absorptionsgefäß diente ein mit Joddampf gefülltes 25 cm langes zylindrisches Rohr von 6 cm Durchmesser, dessen Enden möglichst blasenfreie Kuppen von gleichmäßiger Dicke bildeten und das sich im zentralen Teil eines elektrisch heizbaren Ofens befand. Der Joddampf war in einigen Fällen bei 15°, in anderen bei 35° gesättigt; selbstverständlich lag die tiefste Temperatur, bei der beobachtet wurde, immer etwas oberhalb der Sättigungstemperatur, so daß die Dichte bei der Erhitzung sich nicht mehr änderte. Durch das Absorptionsrohr hindurch wurde ein Nernstfaden auf dem Spektrometerspalt abgebildet.

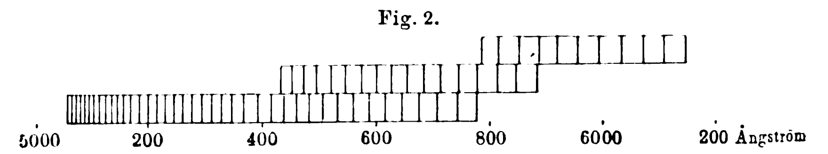
Das Bandenabsorptionsspektrum des Joddampfes zwischen 5000 und 7000 Å. ist bekanntlich von einer ganz unübersehbaren Vielfältigkeit. Bei der niedrigen, hier zur Verwendung kommenden Dampfdichte — sie mußte so gewählt werden, daß auch die Fluoreszenz noch deutlich zu beobachten ist — bietet es gleichwohl einen relativ einfachen Anblick dar. Vor allem bei der subjektiven Beobachtung sieht man eine ziemlich übersichtliche Folge von Bandenkanten, die als sehr scharfe dunkle Streifen sich auf dem hellen Hintergrunde

---

[1]) H. Ebert, Ber. Phys.-Med. Soc. Erlangen 1889; auch Beiblätter **13**, 942, 1889. Konen, Wied. Ann. **65**, 257, 1898.

abheben und an der Trommelteilung leicht auf etwa ± 1 Å. genau eingestellt werden können. Ob der Dampf bei 15 oder bei 35° gesättigt ist, macht dabei, abgesehen von der Intensität, keinen wesentlichen Unterschied, ebenso wird auch durch eine Verlängerung des Absorptionsrohres auf das Dreifache nichts geändert. Erst bei etwa 50° steigt, wenn für Sättigung gesorgt wird, der Dampfdruck sehr schnell an, und dann bekommt auch das Absorptionsspektrum ein ganz anderes Aussehen, es treten zahlreiche, zunächst auch noch schmale neue Banden auf, die immer intensiver und breiter werden und schließlich ineinander überfließen. Natürlich existieren all diese Banden auch schon im Absorptionsspektrum des Dampfes von geringer Dichte, nur eben mit sehr schwacher Intensität; damit ist nicht einmal gesagt, daß die einzelnen Linien der erst bei höherer Dichte herauskommenden Banden durchweg weniger kräftig sind als die anderen schon früher zu beobachtenden, sondern sie brauchen nur weniger eng zusammen-

Fig. 2.



zuliegen. Bei rein monochromatischer Erregung eines Resonanzspektrums werden sie daher eventuell genau ebenso wirksam sein, wie denn tatsächlich die am häufigsten zu diesem Zweck verwandte grüne Hg-Linie 5461 Å. nicht in einen jener kräftigsten Bandenköpfe fällt. Bei Erregung mit weißem Licht hingegen wird aus dem kontinuierlichen Spektrum am meisten Energie in den stark hervortretenden Banden zur Absorption kommen, und eine Veränderung in ihrem Bau wird daher stets mit einer entsprechenden Verschiebung in der Energieverteilung des Fluoreszenzspektrums parallel gehen.

In Fig. 2 ist das Aussehen des Absorptionsspektrums für das Spektralgebiet schematisch wiedergegeben, in dem subjektiv die Bandenkanten mit dem Hilgerschen Spektrometer unter den gegebenen Bedingungen festgestellt werden konnten — zwischen 5059 und 6272 Å. Unterhalb 5059 ließ sich wohl noch das Vorhandensein immer dichter aufeinander folgender Banden konstatieren, doch waren sie nicht mehr sicher auszumessen. Nach längeren Wellen zu scheinen bis 5412 Å. die Bandenkanten eine einfache Folge (I) mit langsam (auch in der Skala der Frequenzen) zunehmendem gegenseitigen Abstand zu bilden; die nächste Bande — bei 5434 Å. — hat an ihrer kurzwelligen Seite einen sehr schwachen Begleiter bei 5432 Å.,

und an diesen schließt sich nun eine neue Folge (II) von Banden an, die, an Intensität rasch wachsend, sich zwischen die Glieder von I einschalten und in der Figur durch die Linien in der zweiten Zeile angedeutet sind. Wie weiterhin aus Fig. 2 zu ersehen, verschieben sich die Glieder der beiden Reihen infolge etwas ungleicher Frequenzdifferenzen stetig in ihrer gegenseitigen Lage. Bald nimmt die Reihe I an Intensität stark ab, die letzte Kante bei 5775 Å. ist nur eben noch zu erkennen und liegt überdies schon sehr nahe an der zu II gehörigen Kante bei 5778 Å.; gleichzeitig beginnt hier — diesmal auf der langwelligen Seite — eine neue Bandenreihe III bei 5786, die aber nur über wenige Glieder hin von II getrennt zu verfolgen ist. Es liegt das nicht allein, wie ich zuerst vermutete, an dem geringer werdenden Auflösungsvermögen des Spektralapparates, sondern die photographischen Aufnahmen mit dem Gitter ergaben dasselbe Resultat, wie denn auch sonst — wenn man von den nun hervortretenden Einzelheiten in der Bandenstruktur absieht — diese Aufnahmen die subjektiven Beobachtungen durchaus bestätigen. Leider eignen sie sich nicht zur Reproduktion in dieser Zeitschrift; allerdings wäre eine solche auch von relativ geringem theoretischen Interesse, da das hier verwandte Auflösungsvermögen noch lange nicht genügt, um die Absorptionsbanden in ihrer Struktur voll erkennen zu lassen, wie sie in den von Wood gegebenen Photogrammen hervortritt [1]).

Wird das Absorptionsrohr im elektrischen Ofen auf 350° erhitzt, so ist bei subjektiver Beobachtung eine dreifache Veränderung ins Auge fallend: am kurzwelligen Ende sind die Banden sehr viel undeutlicher geworden, die äußerste eben noch zu messende Bande liegt jetzt bei 5100 Å. Aber auch die schon vorher wenig kräftigen langwelligsten Glieder von I haben stark an Intensität verloren, die beiden letzten sind unter die Grenze der Wahrnehmbarkeit gesunken, so daß die Reihe schon bei 5707 abbricht. Dagegen sind die ersten ja auch sehr schwachen Glieder von II nicht merklich verändert, und die Kanten im roten Spektralgebiet sind sogar entschieden kräftiger geworden, so daß sie um vier bis fünf Glieder weiter ausgemessen werden konnten. Die einzelnen Banden verhalten sich also gegenüber der Temperaturerhöhung ganz ungleich. Ich habe absichtlich im vorangehenden es vermieden, von „Serien“ zu sprechen, weil es mir nicht sicher erscheint, daß jedes der hier als eine Folge oder Reihe bezeichneten Bandensysteme wirklich auch schon eine einheit-

---

[1]) R. W. Wood, Phys. ZS. **14**, 177, 1913. Tafel I. Vgl. hierzu auch H. Konen, l. c.



liche reguläre Serie im Sinne der neueren Bandentheorie bildet; es dürfte im Gegenteil aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich sein, daß es sich noch immer um die Superposition mehrerer Serien handelt, dafür spricht z. B., daß die Frequenzendifferenzen zwischen den Bandenkanten einer Folge doch recht unregelmäßig sind und wesentlich andere Werte aufweisen als die von Wood für ein monochromatisch erregtes Resonanzspektrum angegebenen Intervalle im gleichen Gebiet. Es werden aber auch benachbarte Banden einer Folge häufig in sehr ungleicher Weise durch die Temperaturerhöhung verändert.

Der Einfluß der Erhitzung beschränkt sich nämlich keineswegs, wie die Betrachtung mit einem Spektralapparat geringen Auflösungsvermögens glauben machen könnte, auf eine Intensitätsveränderung in den Bandenkanten, sondern die Untersuchung mit dem Gitterspektrographen lehrt, daß in dem ganzen Absorptionsspektrum gleichzeitig eine weitgehende Verschiebung vor sich geht. Im blaugrünen Teil, wo die vorher beobachteten Kanten fast ganz verwischt sind, findet man in dem Gitterspektrum 1. Ordnung statt ihrer eine große Zahl sehr viel engerer Einzelbanden — es sind dies noch nicht die von Wood beschriebenen feinsten Linien, aus denen schließlich das ganze Absorptionsspektrum sich zusammensetzt und von denen im Durchschnitt 20 auf ein Ångström entfallen; um diese aufzulösen, reicht die erste Ordnung des Gitterspektrums nicht aus. Sondern es handelt sich hier um allerdings ziemlich schmale Banden, deren Breite doch noch einige Ångström beträgt. Aber auch in dem Spektralbereich, in welchem die Bandenkanten der Fig. 2 wesentlich erhalten bleiben, ändern sie teilweise und, wie gesagt, sehr unregelmäßig ihren ganzen Habitus, und es treten zwischen ihnen schwache, teilweise sehr intensive neue Banden hervor, die bei Zimmertemperatur kaum angedeutet waren; andererseits erscheinen auf dem vorher ziemlich kontinuierlichen Grunde zwischen den Kanten sehr scharf begrenzte Gebiete erhöhter Durchlässigkeit. Diese Einzelheiten, die auf den Originalplatten unter der Lupe sehr deutlich zu erkennen sind, können hier nicht reproduziert werden. Besonders deutlich treten sie z. B. in den Banden zwischen 5650 und 5720 hervor, während in anderen Teilen des Spektrums die Gegensätze weniger beträchtlich sind.

Diese Ergebnisse weiter quantitativ zu verfolgen, dürfte bei der großen Kompliziertheit der Phänomene sehr schwierig sein; in der Tat wird, wenn man dieselben Spektren in der zweiten Ordnung des Gitterspektrographen untersucht, die Erscheinung nochmals eine ganz andere: jetzt ist wieder die Struktur in dem Spektrum bei tieferer Temperatur eine viel reichere, die vorher anscheinend kontinuierlichen



Strecken zwischen den Hauptkanten sind in eine Unzahl von Linien aufgelöst; bei hoher Temperatur dagegen sind die im Spektrum erster Ordnung als feine Einzelbanden erhaltenen jetzt relativ breiten Banden allein vorherrschend, die bei Zimmertemperatur dazwischen liegenden feinen Linien nicht zu erkennen. Was also schließlich sich ergeben würde, wenn man bei Anwendung äußersten Auflösungsvermögens wirklich alle Frequenzen der Banden scharf getrennt erhielte, läßt sich auf diese Weise nicht angeben. Das bisher Gefundene genügt aber bereits, um zu zeigen, daß durch bloße Erhitzung bei konstanter Dichte starke Verschiebungen der spektralen Absorptionsverteilung im Joddampf auftreten, die ihrerseits durch die veränderten primären Erregungsbedingungen eine Veränderung des Fluoreszenzspektrums hervorrufen müssen. Ob daneben auch noch die andere oben als möglich angegebene Ursache eintritt: eine Intensitätsverschiebung in den einzelnen monochromatisch erregten Resonanzspektren, muß einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Der Grund für die Veränderung des Joddampfspektrums ist sicher nicht — wie Ebert vermutete — in der mit der Erwärmung fortschreitenden Dissoziation zu suchen. Denn bei den hier in Betracht kommenden Drucken und Temperaturen überschreitet der Dissoziationsgrad keinesfalls wenige Prozente, und das Vorhandensein von so wenigen dissoziierten Molekülen könnte allenfalls das Auftreten irgendwelcher neuer Absorptionsfrequenzen verursachen, nicht aber das Absorptionsspektrum der gesamten unverändert gebliebenen Moleküle in der beschriebenen Weise beeinflussen. Werden dagegen wirklich, wie es die von Lenz[1]) entwickelte Theorie annimmt, die möglichen Absorptionsfrequenzen jeden Moleküls durch seine momentane Kernschwingungs- und Rotationsenergie bedingt, indem aus diesem jeweiligen Anfangszustand nach den verschiedenen „erlaubten" Endzuständen nur ganz bestimmte Energieübergänge durchlaufen werden können, dann werden durch eine Temperaturerhöhung im Mittel die Anfangszustände der chemisch unverändert bleibenden Moleküle verändert, und daraus resultiert ohne weiteres eine veränderte Energieverteilung im Absorptionsspektrum, wenngleich sich ohne weitere Voraussetzungen nicht angeben läßt, in welcher Weise diese Wirkung im einzelnen verlaufen muß.

Zusammenfassung: 1. Während der Farbumschlag von Grün nach Gelb, der in der Fluoreszenz des Joddampfes bei Erhöhung der Dampfdichte eintritt, durch vermehrte sekundäre Absorption im kurz-

[1]) Phys. ZS. **21**, 691, 1920.

welligen Teil des Bandenspektrums hervorgerufen wird, beruht die äußerlich ganz ähnlich wirkende Erscheinung, die bei reiner Temperatursteigerung beobachtet wird, umgekehrt auf einer verminderten primären Absorption und daraus folgenden verminderten Fluoreszenzerregern in dem betreffenden Spektralgebiet.

2. Erhitzung des Joddampfes bei konstanter Dichte bewirkt nicht nur eine Intensitätsverschiebung im gesamten Absorptionsspektrum, sondern ruft auch weitgehende Veränderungen in der Energieverteilung der Einzelbanden hervor.

Ein Teil der bei diesen Versuchen verwandten Apparate war aus Mitteln beschafft, die ich der Jagorstiftung verdanke; für die leihweise Überlassung eines sehr lichtstarken Spektrographen, der sich bei der Aufnahme der Fluoreszenzspektren sehr nützlich erwies und der gleichfalls aus Mitteln der Jagorstiftung angekauft war, spreche ich Herrn Professor Wehnelt meinen besten Dank aus.

Berlin, Physik. Institut d. Universität, Februar 1921.

Über das Kombinationsprinzip in den Röntgenserien.

Von **D. Coster.**

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. März 1921.)

Bekanntlich geht die Bohrsche Atomtheorie von den folgenden Grundsätzen aus: 1. Für jedes Atom (Elektronenkonfiguration) gibt es bestimmte diskontinuierlich verschiedene Zustände, in welchen das Atom einige Zeit ohne Ausstrahlung von Energie verbleiben kann. Jedem dieser „stationären Zustände" muß eine bestimmte Energiemenge zugeschrieben werden. 2. Das Atom kann auf irgend eine Weise mit großer oder kleiner Wahrscheinlichkeit aus einem dieser stationären Zustände auf nicht näher definierte Weise in einen anderen mit weniger Energie spontan übergehen. Bei diesem Übergang wird die „freikommende" Energie ausgestrahlt in der Form einer Lichtwelle von der Frequenz $\nu = \frac{E_1 - E_2}{h}$, wo E_1 und E_2 die Energiemengen des Anfangs- und des Endzustandes sind. Das Ritzsche Kombinationsprinzip der Serienspektren ergibt sich als eine unmittelbare Konsequenz dieser Theorie. Dieses Prinzip, das sich bekanntlich im Gebiete des sichtbaren Lichtes bei der bisher erreichten Genauigkeit vollkommen bewährt hat, scheint, wie schon öfters hervorgehoben worden ist, im Röntgengebiet teilweise zu versagen. Andererseits lassen sich Beispiele anführen, wo auch in den Röntgenserien bei der jetzt erreichbaren Genauigkeit dem Kombinationsprinzip vollkommen Genüge geleistet wird.

Nicht stimmen z. B. folgende Kombinationsbeziehungen (in die Gleichungen sollen hier die Frequenzen der bezüglichen Linien eingesetzt werden):

$$K\beta_1 = K\alpha_1 + L\alpha_2$$
$$(\text{oder} \quad K\beta_1 = K\alpha_1 + L\alpha_1)$$
$$L\beta_2 = L\alpha_2 + M\beta,$$

während es doch auf der Hand lag, diese Kombinationen zu vermuten. Die „Kombinationsdefekte" liegen hier ganz außerhalb der Fehlergrenzen.



Gut stimmen bis jetzt (mit g werden hier die Absorptionsgrenzen bezeichnet):

$$K\alpha_1 = Kg - Lg_1$$
$$K\alpha_2 = Kg - Lg_2$$
$$K\alpha_1 - K\alpha_2 = Lg_2 - Lg_1 = L\beta_1 - L\alpha_2 \text{ }^{1)}$$
$$L\alpha_1 - L\alpha_2 = Mg_2 - Mg_1 = M\beta - M\alpha_2$$
$$L\beta_7 = L\alpha_2 + M\beta.$$

Nun sind die „Kombinationsdefekte" mit der Bohrschen Atomtheorie, welche auf anderen Gebieten so viel Glänzendes geleistet hat, wohl schwer vereinbar. Daß im Röntgengebiet ein der Bohrschen Theorie fremdes Prinzip mitspielen würde[2]), ist auch wohl nicht zu verstehen, weil man nicht begreifen könnte, warum das Kombinationsprinzip gerade nur in einzelnen Fällen versagen sollte. Die große Linienschärfe weist vielmehr darauf hin, daß man es hier mit Erscheinungen ganz analog denjenigen bei Ausstrahlung des sichtbaren Lichtes zu tun hat. Es scheint uns darum angemessen, einem Vorschlag von Kossel[3]) folgend, zu versuchen — von der Richtigkeit des Kombinationsprinzips ausgehend —, „ein möglichst vollständiges Netz von Additionsbeziehungen über alle Terme und Linien zu spannen". Und dies um so mehr, da die Kombinationsdefekte sich noch nirgends unumgänglich dargetan haben[4]) und das folgende „defektfreie" Schema, das ich hiermit vorschlage, von den jetzt verfügbaren experimentellen Daten gestützt zu werden scheint.

In dieser Figur sind die Niveauabstände proportional mit den Energiedifferenzen, wie diese für Bi etwa sind, eingezeichnet. Geht man zu anderen Elementen über, so wird das Schema nicht prinzipiell geändert. Das K-Niveau wurde nicht angegeben. Es liegt etwa sechsmal so weit unter dem L_3-Niveau, wie dies unter dem M_5-Niveau. Nach den Vorstellungen von Kossel soll eine Linie, z. B. $L\alpha_1$, entstehen, falls erst ein Elektron des tieferliegenden Niveaus (L_1) durch Elektronenstoß oder Röntgenstrahlenabsorption ganz aus dem

---

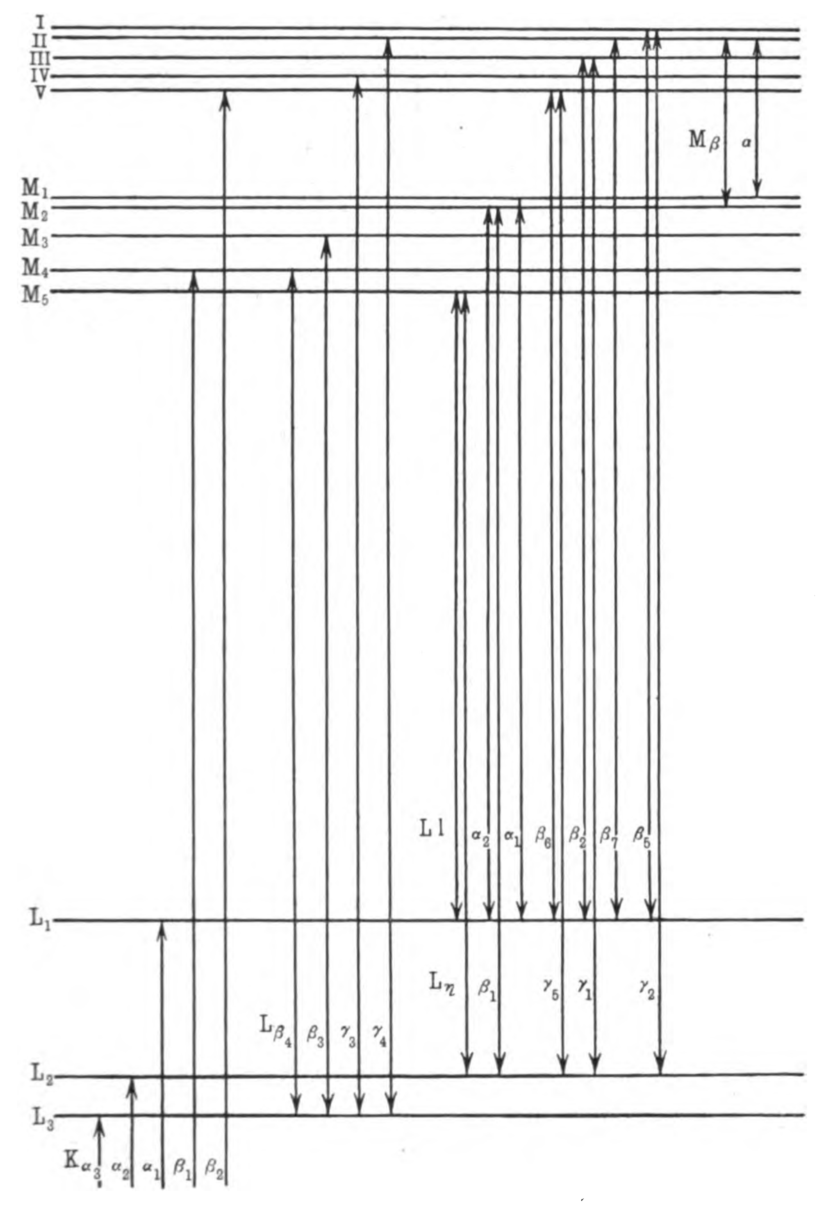
[1]) Bei der Prüfung dieser Beziehung an dem vorliegenden Material muß man sich vor Augen halten, daß die Frequenzen der K-Linien nicht so genau bekannt sind wie die der L-Linien, da der Absolutfehler in den Wellenlängen in beiden Fällen etwa von derselben Größenordnung ist.

[2]) Vgl. einen Vorschlag von A. D. Fokker, der hier die klassische Elektronentheorie auch für das Atominnere gelten läßt.. Arch. Néerl. (3a) **5**, 193, 1920, vor allem § 15 u. § 30.

[3]) W. Kossel, ZS. f. Phys. **1**, 119, 1920.

[4]) Etwas anderes würde es sein, falls die Beziehung: $K\beta_2 - K\beta_1 = M\beta$ bei mehreren Elementen zutreffen würde. Vgl. D. Coster, ZS. f. Phys. **4**, 178, 1921 (im folgenden mit l. c. zitiert).

Atom herausgeholt worden ist, und dann ein Elektron des höherliegenden Niveaus (M_1) in das tieferliegende hineinfällt.



Über das Endniveau der K-Linien kann wohl kein Zweifel bestehen, weil das K-Niveau einfach zu sein scheint. Mit $K\alpha_3$ ist

von Duane und Shimizu[1]) nur bei W gemessene weicheste K-Linie gemeint. Über die L-Linien läßt sich folgendes sagen: Über die Endniveaus der Linien, welche in einem Sommerfeldschen L-Dublett auftreten, kann wohl keine Meinungsverschiedenheit bestehen. Ebensowenig über $L\alpha_1$, da die Frequenzdifferenz $L\alpha_1 - L\alpha_2$ gleich der Frequenzdifferenz der ersten zwei M-Absorptionsgrenzen ist. Auch $L\beta_7$ habe ich dem L-Niveau zugeschrieben, erstens, weil die Frequenzbeziehung

$$L\beta_7 = L\alpha_2 + M\beta$$

gilt, zweitens, weil die von Dershem[2]) und Overn[3]) bei W gemessene Linie $\lambda = 1070{,}5\, X$ bzw. $1072{,}4\, X$ eine härtere L-Dublettkomponente zu dieser Linie zu bilden scheint. Von den übrigen Linien β_4, β_3, γ_3, γ_4 ist die γ_4 mit Sicherheit zu L_3 zu rechnen, da sie härter ist als die Absorptionsgrenze Lg_2. Aus seinen Versuchen über die Anregungspotentiale, wobei die verschiedenen L-Linien anfangen aufzutreten, meint Webster[4]) schließen zu müssen, daß β_4 dem L_2 zugehört, für die β_3 und γ_3 läßt er die Wahl zwischen L_2 und L_3 noch offen. Nun sind solche Versuche für naheliegende Niveaus wie L_2 und L_3 (für W sind die kritischen Anregungspotentiale nur um 4 Proz. auf etwa 11500 Volt verschieden) sehr schwierig und sind Fehler nicht sicher ausgeschlossen. Wir möchten vorschlagen, β_4 an das L_3-Niveau zu kuppeln, und zwar aus folgenden Gründen:

Es gibt verschiedene Stellen in dem periodischen System der Elemente, wo zwei Röntgenlinien einander „überkreuzen"; so z. B. bei Pb $L\beta_1$ und $L\beta_2$, d. h. bei Elementen mit niedrigerer Atomzahl als Pb ist $L\beta_2$ härter als $L\beta_1$, bei denjenigen mit höherer Atomzahl hingegen ist β_1 härter. Nun ist es a priori unwahrscheinlich, daß die Niveaus einander überkreuzen, da sie bei den verschiedenen Elementen analoge Gebilde darstellen[5]). Überkreuzen zwei Linien einander an irgend einer Stelle des periodischen Systems, so heißt dies also, daß diese Linien sowohl Anfangs- wie Endniveau verschieden haben. Nun überkreuzt β_4 die β_6 bei Pt und kann also nicht dem L_1-Niveau zugeschrieben werden und ebensowenig dem L_2, da sie die

[1]) Phys. Rev. **14**, 67, 1919.

[2]) Ebenda **11**, 461, 1918.

[3]) Ebenda **14**, 137, 1919.

[4]) Ebenda **15**, 238, 1920. Anm. b. d. Korrektur. Neuerdings sind diese Versuche von F. C. Hoyt, einem Schüler von Webster, wiederholt worden (Proc. Nat. Acad. Sc. Washington, Nov. 1920). Hoyt schreibt mit Bestimmtheit β_3 und β_4 dem L_3-Niveau zu.

[5]) Diese ganze Beweisführung würde wegfallen, falls man feststellen könnte, daß auch Absorptionsgrenzen einander bisweilen überkreuzen.

β_1 etwa bei Pr überkreuzt. Für die γ_3 kommen nur L_2 und L_3 in Betracht, γ_3 überkreuzt γ_2 etwa bei Hg[1]) und muß also zu L_3 gerechnet werden. Die β_3 überkreuzt β_2 zwischen Ir und Pt, und dieser Linie muß also das L_1-Niveau abgesprochen werden. Es bleibt die Wahl zwischen L_2 und L_3. Nun besteht zwischen β_3 und β_4 ein ganz einfacher Zusammenhang: ihre Wellenlängendifferenz ist von Pd bis Bi nahezu konstant. Wie Sommerfeld darauf hinweist[2]), heißt dies, daß die Frequenzdifferenz mit der vierten Potenz der effektiven Kernladungszahl proportional wächst. Dies ist das typische Verhalten bei den Feinstrukturdubletts. Einen so einfachen Zusammenhang kann man sich nur denken, wenn die Linien ein Niveau gemeinsam haben. Da dies wahrscheinlich nicht das Anfangsniveau sein kann (sonst würde es noch eine vierte härtere L-Grenze geben müssen, welche in diesem bei verschiedenen Elementen sorgfältig untersuchten Gebiete niemals konstatiert worden ist), so ist es am wahrscheinlichsten, daß β_3 auch dem L_3-Niveau zugehört. Nach diesem Schema soll es also fünf M-Niveaus geben und ist es wahrscheinlich, daß es dementsprechend auch fünf Absorptionskanten im M-Gebiet gibt.

Bekanntlich hat Stenström[3]) bei Ur und Th drei M-Grenzen konstatiert, die in unserem Schema mit M_1, M_2 und M_3 bezeichnet sind. Da es hier ziemlich große Wellenlängen und die schwersten Elemente betrifft, welche ein sehr großes Absorptionsvermögen für die fraglichen Wellenlängen haben, so liegt die Sache hier ungünstiger als bei der K- und L-Absorption der ungefähr gleich großen Wellenlängen. Weiter sind, wie zu erwarten war, die tieferliegenden M-Kanten am schwierigsten zu erhalten (bei den L-Kanten hat man etwas Ähnliches). Seit einiger Zeit ist Verf. im Lunder Institute damit beschäftigt, diese M-Kante näher zu untersuchen. Später wird über diese Untersuchungen eingehend berichtet werden. Schon jetzt sei hier mitgeteilt, daß bei Ur und Th die zu erwartenden vierten und fünften Kanten sichergestellt worden sind, während bei Th auch wahrscheinlich die fünfte Kante konstatiert wurde. Die $\frac{\nu}{R}$-Werte (R = Rydbergsche Zahl) der M-Kanten sind jetzt:

	Mg_1	Mg_2	Mg_3	Mg_4	Mg_5
Ur	261,03	273,99	317,18	382,1	408,9
Th	244,90	256,55	297,99	354,4	381,6

[1]) l. c.
[2]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien.
[3]) W. Stenström, Dissertation Lund, 1919.

Die Werte für g_1, g_2 und g_3 sind von Stenström übernommen, sie sind wahrscheinlich sehr genau. Die Werte für g_4 und g_5 sind vorläufige Werte, ihr Maximalfehler ist etwa 0,2 Proz. Das nächstliegende Element, welches praktisch zur Verfügung steht, ist Bi. Hier scheint die Sache wieder etwas schwieriger zu sein als bei Ur und Th. Erst nach vielen Versuchen ist es mir gelungen, die g_1, g_2 und g_3 zu erhalten. Von einer Feinstruktur, welche bei Ur und Th so schön zutage tritt, war nicht viel zu sehen. Die g_4 wird wohl schwer auf photographischem Wege zu bekommen sein, weil an der zu erwartenden Stelle die dritte L-Kante des Silbers liegt (photographische Platte). Die Silberkanten werden auch für die folgenden Elemente Schwierigkeiten bieten. Die $\frac{\nu}{R}$-Werte für Bi sind mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 Proz.: $g_1 = 191{,}37$ und $g_2 = 199{,}45$, während g_3 etwa bei 233 liegt (diese Kante war hier sehr diffus).

Es ist jetzt die Frage, inwieweit wir mit diesem neuen Material das Schema von Fig. 1 zu prüfen imstande sind. Wir können die folgenden Kombinationsbeziehungen ableiten:

$$Mg_5 - Mg_1 = L\alpha_1 - Ll$$

und

$$Mg_4 - Mg_3 = L\beta_3 - L\beta_4.$$

Für Ur bekommt man in der ersten Gleichung: $147{,}9 = 147{,}39$ und für Th $136{,}7 = 136{,}59$, also eine sehr gute Übereinstimmung.

Um auch die zweite Gleichung zu prüfen, war es nötig, die $L\beta$-Linien des Ur und des Th von neuem zu messen und womöglich mit Sicherheit zu identifizieren. Dies habe ich unter Benutzung des Vakuumspektrographen und einer Metallröhre, wie sie von A. Hadding[1]) beschrieben worden ist, getan. Das Ergebnis war:

Ur

Linie	λ	$\frac{\nu}{R}$
η	802,9	1134,95
β_6	786,56	1158,70
β_2	752,68	1210,70
β_4	745,4	1222,53
β_7	736	1238,14
β_5	724,13	1258,43
β_1	718,07	1269,08
β_3	708,4	1286,29

Th

Linie	λ	$\frac{\nu}{R}$
β_6	826,2	1102,78
β_2	791,08	1151,93
β_4	789	1155,00
$\beta_1 - \beta_5$ . .	762,59	1194,94
β_3	752,1	1211,67

[1]) A. Hadding, ZS. f. Phys. 3, 369, 1920.

Wie schon früher[1]) hervorgehoben wurde, sind diese Linien nicht mittels Extrapolation zu identifizieren; dazu kommt, daß die Intensitätsverhältnisse bei der benutzten Spannung (35 bis 50 kV) hier etwas anders liegen als bei den leichteren Elementen. Über η, β_2, β_5 und β_1 kann aber kein Zweifel bestehen, weil diese in L-Dubletts vorkommen mit schon früher gemessenen Linien[2]). Auch β_7 ist leicht zu identifizieren, weil hier die Beziehung: $L\beta_7 = L\alpha_2 + M\beta$ zutrifft. Weiter ist diese Linie zu erkennen an ihrem Aussehen (es scheint eine Doppellinie zu sein). Es bleiben also noch die mit β_3, β_4 und β_6 bezeichneten Linien. Von diesen haben die ersten zwei eine Wellenlängendifferenz von 37 X.E., während bei Bi etwa 39,5 und bei Pb 38,7 gefunden wurde. Nur über die β_6 besteht also noch einige Unsicherheit. Andere Linien kamen auf der vor allem bei Ur kräftig exponierten Platte nicht vor[3]).

Die Glieder der Gleichung: $Mg_4 - Mg_3 = L\beta_3 - L\beta_4$ werden für Ur bzw. 64,9 und 63,8 und für Th 56,4 und 56,7, eine Übereinstimmung ganz innerhalb der Fehlergrenzen.

Ob es noch mehr M-Grenzen gibt, ist jetzt nicht mit Sicherheit zu sagen. Die g_1'-Grenze bei Ur (Stenström) bekam ich auch bei demselben Element. Ob man hier wirklich mit einer Ur-Grenze zu tun hat, wird näher untersucht werden. Vielleicht liegt hier eine Täuschung vor (die Lg_2 des Silbers der photographischen Platte). Jedenfalls ist es nicht wahrscheinlich, daß es zwischen den jetzt untersuchten Grenzen außer möglicherweise der g_1' noch mehrere solche geben sollte.

Was die übrigen Niveaus betrifft (in der Figur mit I bis V bezeichnet), so ist hier noch fast alles unsicher. Wir wissen nicht einmal, welche dieser Niveaus mit N, O usw. bezeichnet werden müssen, ja selbst nicht, ob eine solche Unterteilung überhaupt noch Sinn hat, obwohl dies aus theoretischen Gründen wohl wahrscheinlich ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß spätere Messungen ergeben werden, daß mehrere dieser Niveaus mehrfach sind. Schon jetzt wissen wir aus der Existenz der beiden $M\alpha$-Linien, daß Niveau II mindestens zweifach ist (dies konnte in unserem Maßstabe nicht eingetragen werden). Daß $L\gamma_4$ und $L\beta_7$ gerade in einem dieser Niveaus ihren Anfang nehmen, ist bei der Kompliziertheit der äußeren Elektronenhülle und den verhältnismäßig winzigen Energiedifferenzen, um

[1]) l. c.

[2]) l. c. Die hier mit β_3 (?) bezeichnete Linie muß wohl β_5 sein; es ist nach β_1 und β_2 die intensivste Linie auf der Platte.

[3]) Für die Meßgenauigkeit s. l. c.

welche es sich hier handelt, gar nicht sicher. Ebenso ist Niveau III doppelt, da die Frequenzdifferenz $L\gamma_1 - L\beta_2$ kleiner ist als bei den übrigen L-Dubletts[1]). Das Energieniveau des Unendlichen fällt in unserem Maßstabe zusammen mit Niveau I.

Außer den M-Linien haben wir hier alle bis jetzt bei den schwereren Elementen gemessenen Linien untergebracht. Eine Ausnahme machen wir nur für eine von de Broglie bei W[2]) und später auch bei Rh[3]) konstatierte weichere Komponente der $K\beta_1$. Man möchte vermuten, daß diese Linie zu M_5 gehörte. Die Wellenlängendifferenz dieser beiden K-Linien, welche de Broglie für W zu 0,7 X.E. findet, ist aber vielleicht zu sehr verschieden von den aus den Siegbahnschen Messungen berechneten (mindestens 1 X), um Messungsfehlern zugeschrieben werden zu können.

Bekanntlich gibt es außerdem bei den leichteren Elementen noch mehr Linien, deren Vertreter bei den schwereren Elementen nicht nachgewiesen werden könnten. In der L-Serie ist dies nur die α_3 (etwas härter als α_1), welche bis In (49) gemessen wurde[4]). Die L-Linien bei den leichteren Elementen konnten aber nur bis Cu gemessen werden. In der K-Serie, wo man jetzt bis Na durchgedrungen ist, hat Hjalmar[5]) im ganzen sieben neu hinzukommende Linien gemessen. Es ist wohl wahrscheinlich, daß die meisten dieser auch wirklich keinen Vertreter bei den schwereren Elementen haben. Eine genaue Kenntnis dieser Linien wird für ein Verständnis des sukzessiven Aufbaues der Elemente im periodischen System von großer Wichtigkeit sein.

Wieviel von der Sommerfeldschen Feinstrukturtheorie, welche von der zahlenmäßigen Übereinstimmung mit dem L-Dublett gestützt wird, in unserem Schema beizubehalten ist, läßt sich jetzt schwierig sagen. Vorläufig sei hier nur darauf hingewiesen, daß nun merkwürdigerweise das Dublett $L\beta_3 - L\beta_4$, welches in dem M-Niveau seinen Ursprung findet, sich zahlenmäßig ziemlich gut als ein reines Feinstrukturdublett deuten läßt, falls man dem M_3-Niveau die Quantenzahlen 2,1 und dem M_4-Niveau die Quantenzahlen 1,2 zuschreiben darf. Die Abschirmungskonstante berechnet sich zu etwa 9, was etwas befremdend erscheint, falls man bedenkt, daß man den inneren K- und L-Niveaus schon zwei bzw. acht Elektronen zuzuschreiben hat[6]).

---

1) l. c.
2) de Broglie, C. R. **170**, 1053, 1920.
3) de Broglie, ebenda **170**, 1245, 1920.
4) E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **3**, 262, 1920.
5) E. Hjalmar, ebenda **1**, 439, 1920.
6) W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.

Es ist mir ein großes Vergnügen, dem Direktor des Lunder Institutes, Herrn Prof. Manne Siegbahn, auch an dieser Stelle herzlichst zu danken für das Interesse, welches er meiner Arbeit fortwährend gezeigt hat.

Lund, Fysiska Institutionen, März 1921.

Nachtrag bei der Korrektur. Das hier vorgeschlagene Schema läßt sich nun auch prüfen an den mir erst jetzt zugegangenen schönen Messungen der L-Grenzen der Elemente W bis Ur von Duane und Patterson[1]). Die Übereinstimmung ist hier ganz gut. Die Meßgenauigkeit dieser L-Grenzen ist wahrscheinlich etwas geringer als bei den von mir gemessenen Linien derselben Elemente. Dies geht z. B. aus dem etwas unregelmäßigen Anstieg mit zunehmender Atomzahl der L-Dubletts, aus diesen L-Grenzen berechnet, hervor.

Daß hier, wie die Verfasser glauben, eine — theoretisch schwer verständliche — Abweichung des Stokesschen Gesetzes vorliegen sollte, ist nicht wahrscheinlich. Vielmehr zeigt ein Vergleich mit meinen Messungen, daß Lg_1 und β_5, und ebenso Lg_2 und γ_2 innerhalb der Fehlergrenzen einander gleich sind, während die Lg_3 bedeutend kleinere Wellenlänge hat als γ_4. Dies letzte hatte ich schon aus den Werten der Mg_3 und der β_3 des Bi geschlossen und in die Figur eingezeichnet. Nur für W ergeben sich scheinbar erhebliche Abweichungen des Stokesschen Gesetzes. Dies ist vielleicht einer Komplikation bei den Messungen zuzuschreiben. Die Verfasser arbeiteten mit einer Coolidgeröhre und bekamen also außer dem Absorptionsspektrum ein kräftiges Emissionsspektrum desselben Elementes, wodurch die Interpretation der Meßresultate wesentlich erschwert wurde.

[1]) Proc. Nat. Ac. Sc. Washington Sept. 1920.

Elektronenstoß und geschichtete Entladung.

Von **Walter Grotrian.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1921.)

Das Problem, die mannigfaltigen, beim Stromdurchgang durch Gase auftretenden Erscheinungen zu verstehen und zu deuten, ist in den letzten Jahrzehnten durch die vor allem von J. J. Thomson, J. Stark und P. Lenard begründete und von ihnen und vielen anderen ausgebaute Ionen- und Elektronentheorie der Gasentladung der Lösung erheblich näher gebracht worden. Man ist jedoch wegen der großen Kompliziertheit der Erscheinungen bis zur quantitativen theoretischen Erfassung aller Einzelheiten in den meisten Fällen nicht vorgedrungen. Dies gilt sowohl für die Entladungsvorgänge in dichten Gasen, vor allem für Funken und Lichtbogen, als auch für die zahlreichen Entladungszustände, die sich bei fortschreitender Verdünnung des Gases einstellen, wie Ausbildung der positiven Säule, des negativen Glimmlichtes, der Dunkelräume und der Schichten. Die quantitative Beherrschung des Vorganges ist nur in den Fällen erreicht, wo es, wie z. B. bei Kathoden- und Kanalstrahlen, glückte, die Vielfachheit der einen Entladungsvorgang bestimmenden Faktoren auf wenige zu reduzieren und so ein verhältnismäßig reines Phänomen auszusondern. Das Bestreben muß also dahin gehen, aus der Fülle der Erscheinungen weitere solche durch Einfachheit ausgezeichnete Fälle auszusondern.

Bei allen Gasentladungserscheinungen sind zwei Dinge eng miteinander verknüpft: 1. der elektrische Entladungsvorgang und 2. die Lichterregung. Daß der Stromtransport durch geladene Teilchen vor sich geht, darüber besteht wohl kein Zweifel, dagegen sind die Vorstellungen über die Entstehung des Lichtes seit einigen Jahren im Zusammenhange mit der Bohrschen Atomtheorie in einer Wandlung begriffen. Die früher verbreitete und auch jetzt noch in der Literatur viel vertretene Ansicht ist die, daß für die Emission des beobachteten Lichtes in den meisten Fällen eine Ionisation des betreffenden Gases notwendig sei. Die einen neigen mehr zu der Ansicht, daß wir hauptsächlich in den +-Ionen die Träger der verschiedenen Spektren, z. B. der Serienspektren, vor uns haben, während andere die Hauptursache der Lichtemission in der Wiedervereinigung von +-Ionen mit Elektronen sehen. Demgegenüber steht die Auffassung, daß die Vorgänge der Lichtemission prinzipiell von denen der Ionisation zu trennen sind. Man kann dabei auf dem Boden der klassischen Theorie stehen bleiben und an eine Anregung von Schwingungen der Elek-

tronen im Atom denken, wie es z. B. Stark in seiner Theorie der gelockerten Valenzelektronen tut, oder man stellt sich auf den Boden der Quantentheorie, wobei man das Bohrsche Atommodell zugrunde legt, wie es in den folgenden Ausführungen geschieht. Nach der Auffassung der Bohrschen Atomtheorie kann bekanntlich ein neutrales Atom Licht emittieren, wenn eines seiner Elektronen aus einem höherquantigen Zustand in einen niederquantigen übergeht. Zur Erreichung des höherquantigen Zustandes gehört eine geringere Energiezufuhr, als zur Ionisation notwendig ist. Daraus folgt, daß im Entladungsrohr der Zustand der Lichtanregung eines Atoms sehr viel häufiger als der der Ionisation erreicht wird. Viele experimentelle Arbeiten der letzten Jahre haben uns solche Lichtanregungen ohne Ionisationsprozesse als sicher vorhanden erwiesen.

Im folgenden soll ein Beispiel einer geschichteten Entladung beschrieben werden, bei der nachweislich keine Ionisation vorhanden ist und bei der außerdem die Versuchsbedingungen so einfach gewählt sind, daß sich alle Einzelheiten des Entladungsvorganges, sowohl die elektrischen Verhältnisse wie auch die Lichtanregung auf bekannte Tatsachen zurückführen lassen, speziell auf die von J. Franck und G. Hertz[1]) ermittelten Bewegungsgesetze langsamer Elektronen im Zusammenhange mit der Lichtanregung durch Elektronenstoß.

Franck und Hertz haben gezeigt, daß Elektronen, die z. B. von einem Glühdraht ausgehend in einem Edelgase oder Metalldampf durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden, mit den Atomen des Gases oder Dampfes elastisch zusammenstoßen, solange ihre Geschwindigkeit v kleiner ist als eine bestimmte kritische Geschwindigkeit v_0. Gehen die Elektronen von der Kathode mit der Geschwindigkeit Null aus, so ist ihre Geschwindigkeit v an einer Stelle, deren Spannung gegen die Kathode V ist, gegeben durch die Gleichung

$$\frac{1}{2} m v^2 = e V, \tag{1}$$

wo m die Masse, e die Ladung des Elektrons bedeutet.

Sobald die Geschwindigkeit v den kritischen Wert v_0 erreicht hat, dem nach Gleichung (1) eine kritische Spannung V_0 entspricht, so kann der Zusammenstoß unelastisch werden. Das Elektron gibt dann seine gesamte Energie an das getroffene Atom ab. Aus den Schlußfolgerungen, die die Bohrsche Atomtheorie zu ziehen gestattete, wissen wir in Übereinstimmung mit dem Experiment, daß die abgegebene Energie dazu verwendet wird, ein Elektron des getroffenen Atoms auf die nächsthöhere Quantenbahn zu heben, von der es dann

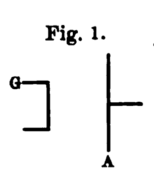
[1]) J. Franck u. G. Hertz, Phys. ZS. **17**, 409 u. 430, 1916; **20**, 132, 1919.

unter Emission der ersten Linie einer Serie in die Dauerbahn zurückkehrt. Die Frequenz ν dieser Serienlinie ist mit der kritischen Spannung verknüpft durch die Gleichung

$$e.V = h.\nu. \tag{2}$$

Beschleunigen wir also die von einer Glühkathode G (Fig. 1) ausgehenden Elektronen durch eine zwischen dieser und einer Anode A angelegte Spannung in einem Raume, der mit Hg-Dampf von einigen Millimetern Druck erfüllt sei — der Druck soll so hoch sein, daß das auf eine freie Weglänge des Elektrons entfallende Spannungsgefälle klein, etwa $^1/_{100}$ Volt ist —, so stoßen die Elektronen zum ersten Male dicht vor der Anode unelastisch zusammen, sobald die angelegte Spannung den kritischen Wert $V_0 = 4{,}86$ Volt erreicht hat. Die abgegebene Energie wird als ein Lichtquant der bekannten Resonanzlinie $\lambda = 2536$ wieder ausgestrahlt. Dicht vor der Anode müßte also bei der angelegten Spannung von 4,9 Volt eine im Lichte der Linie 2536 leuchtende Schicht zu sehen sein. Erhöhen wir nun die Spannung, so rückt die Stelle, wo die Elektronen die kritische Spannung V_0 erreicht haben, und damit auch die leuchtende Schicht von der Anode weg in den Gasraum. Die Elektronen, die einmal unelastisch zusammengestoßen sind, werden aber erneut beschleunigt und erreichen die Anode mit einer Geschwindigkeit V', die in Volt gemessen

Fig. 1.



$$V' = V - V_0$$

ist. Erhöhen wir die angelegte Spannung weiter, so stoßen die Elektronen zum zweiten Male unelastisch zusammen, wenn ihre Geschwindigkeit V' wieder gleich V_0 geworden ist. Das ist der Fall, wenn die angelegte Spannung $V = 2\,V_0$ ist. Vor der Anode bildet sich dann eine zweite leuchtende Schicht, die sich mit weiter wachsender Spannung V nach der Kathode hinschiebt, bis bei $V = 3\,V_0$ eine dritte, bei $V = 4\,V_0$ eine vierte Schicht entsteht. Zu erwarten haben wir also auf Grund dieser Überlegungen im Lichte der Linie 2536 leuchtende Schichten in Voltabständen von 4,9 Volt. Wenn sich dieses Phänomen in der eben vorausgesagten Weise realisieren läßt, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß wir in ihm den einfachsten und übersichtlichsten Fall einer geschichteten Entladung vor uns haben, dessen charakteristische Eigenschaften nochmals betont seien:

1. Der Strom wird nur von Elektronen getragen, die aus einer besonderen Elektronenquelle stammen; positive Ionen sind nicht vorhanden, da die Elektronen die zur Ionisierung erforderliche Geschwindigkeit überhaupt nicht erreichen.

2. Die Lichterregung entsteht durch Übertragung des kleinsten vom Atom aufnehmbaren Energiequants durch Elektronenstoß. Höhere Quantenbahnen als die durch optische Absorption der Linie 2536 erreichbare Bahn kommen praktisch nicht vor.

Voraussetzung für die Erfüllung obiger beiden Bedingungen ist, daß der Druck des Hg-Dampfes genügend hoch ist. Denn nur dann, wenn jedes Elektron in dem Geschwindigkeitsbereich zwischen 4,8 und 5,0 Volt sehr oft mit Hg-Atomen zusammenstößt, werden praktisch alle Elektronen einen unelastischen Zusammenstoß erleiden, bei dem sie 4,9 Volt abgeben. Da die Linie 2536 im Ultravioletten liegt, ist zunächst kein für das Auge sichtbarer Effekt zu erwarten. Um die leuchtenden Schichten nachzuweisen, müßte man also den Raum zwischen Glühkathode und Anode mit einer Quarzlinsenkamera photographieren, wenn man es nicht vorzieht, sofort mit einem stigmatisch abbildenden Quarzspektrographen zu arbeiten, der gleichzeitig den Nachweis gestattet, daß es sich um Licht der Wellenlänge 2536 handelt.

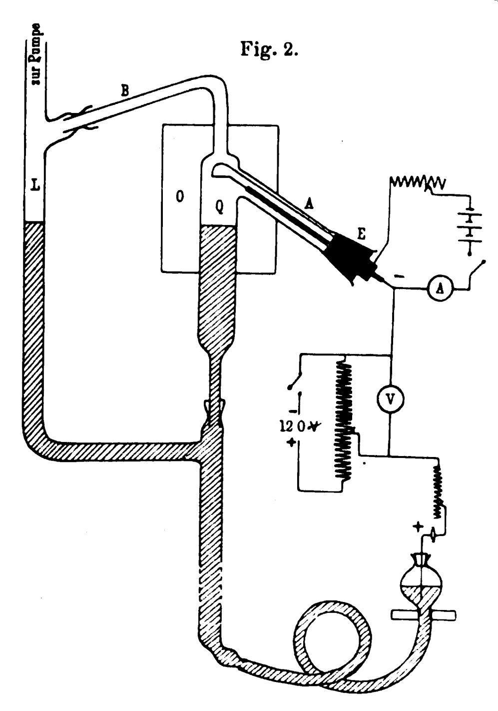
Daß der Effekt in der eben beschriebenen Form gut beobachtbar sei, kann man bezweifeln, weil eine scharfe Abgrenzung der Schichten durch die von Wood[1]) gefundene sekundäre Fluoreszenz des Hg-Dampfes etwas verwischt werden müßte. Eine weitere Überlegung zeigt aber, daß überhaupt keine starke Emission der Linie 2536 dann zu erwarten ist, wenn der Druck so hoch ist, daß praktisch die Gesamtheit der Elektronen bei der kritischen Geschwindigkeit ihre Energie abgibt. Vielmehr muß man erwarten, daß die durch Elektronenstoß aufgenommene Energie in der Hauptsache in einem Bandenspektrum reemittiert wird, das ein Intensitätsmaximum im Grünen hat, so daß sich für das Auge sichtbare, grün leuchtende Schichten bilden müssen. Phillips[2]) hat nämlich in einer interessanten Arbeit gezeigt, daß Hg-Dampf bei Bestrahlung mit der Wellenlänge 2536 ein Nachleuchten zeigt, das mit dem bekannten grünlichen Fluoreszenzlicht des Quecksilberdampfes identisch ist. Das Spektrum dieses Leuchtens ist ein anscheinend kontinuierliches Spektrum, das sich vom Roten bei $\lambda = 6300$ Å.-E. mit einem Intensitätsmaximum im Grünen, sowie weiteren Maximis bei 3400 und 2670 Å.-E. bis zur Linie 2540 ins Ultraviolette ausdehnt. In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben J. Franck[3]) und der Verfasser dieses Spektrum als Bandenspektrum eines Hg_2-Moleküls gedeutet, das sich aus einem erregten und einem unerregten Hg-Atom bildet. Die Emission dieses Bandenspektrums

[1]) R. W. Wood, Phys. ZS. **13**, 353, 1912.
[2]) F. J. Phillips, Proc. Roy. Soc. London (A) **89**, 39, 1914.
[3]) J. Franck und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **4**, 89, 1921.

erfolgt, wenn das Molekül unter Einwirkung von Zusammenstößen die Energie stufenweise abgibt, die das eine der Atome des Moleküls vor dem Eintritt in die Verbindung durch Absorption eines Energiequants der Wellenlänge 2536 aufgenommen hatte.

Was durch optische Absorption möglich ist, sollte auch durch Elektronenstoß zu erreichen sein. Man muß also erwarten, daß auch an der Stelle, wo Elektronen von 4,9 Volt Geschwindigkeit auf Hg-Atome auftreffen, dies grünliche Leuchten zu sehen ist, vorausgesetzt, daß der Dampfdruck hoch genug ist, um die Bildung von Hg_2-Molekülen zu ermöglichen. Die Ausführung des Experiments bestätigte diese Erwartung vollständig. Man beobachtet tatsächlich grünlich leuchtende Schichten, die sich in allen Einzelheiten so verhalten, wie es die obigen Überlegungen verlangen.

Fig. 2.



Die benutzte Versuchsanordnung war folgende: In ein Quarzrohr Q (Fig. 2) von etwa 20 cm Länge und 2,5 cm lichter Weite wurde durch ein seitliches Ansatzrohr A mit Hilfe eines eingekitteten Eisenschliffes E eine Platinglühkathode eingeführt. Die Anode bildete eine Quecksilberoberfläche, die mit Hilfe eines Barometerverschlusses gehoben und gesenkt werden konnte. Das Quarzrohr Q endete oben in ein engeres Quarzrohr B, das umgebogen in den linken Schenkel L des Barometerverschlusses mündete, an dessen oberem Ende ein Volmer-Pumpenaggregat angeschlossen war. Der obere Teil des Quarzrohres wurde mit Hilfe eines elektrisch geheizten und mit einem Quarzfenster versehenen Ofens O auf die gewünschte Temperatur gebracht. Das verdampfende Quecksilber kondensierte sich in dem schrägen Rohre B und lief in den linken Schenkel des Steigrohres zurück. Die Kittstellen zwischen Quarz und Glas sowie der Eisenschliff wurden mit fließendem Wasser gekühlt.

Zwischen der Glühkathode und der als Anode dienenden Quecksilberoberfläche wurde nun unter Vorschalten eines geeigneten Widerstandes eine Spannung angelegt. Sobald der Dampfdruck genügend hoch war — die Temperatur des Quecksilbers an der Anodenoberfläche wurde bei etwa 200° dicht unterhalb der Temperatur gehalten, bei der das Quecksilber unter diesen Bedingungen siedet —, traten bei einem Abstande von etwa 2 bis 3 cm zwischen Kathode und Anode deutlich die erwarteten grünen Schichten auf, am deutlichsten sichtbar bei matter Rotglut der Glühkathode, weil dann das Licht des Glühdrahtes die Beobachtung am wenigsten störte. Die Temperatur des Quecksilbers durfte nicht so hoch sein, daß sich ein starker Dampfstrahl ausbildet, da dieser, wie Phillips gezeigt hat, das grüne Leuchten mechanisch mit sich fortführt, wodurch natürlich die scharfe Begrenzung der Schichten verwischt wird.

Es war nun nachzuweisen, daß diese Schichten tatsächlich das erwartete Phänomen darstellen. Zunächst wurde festgestellt, daß es sich um einen reinen Elektronenstrom und nicht um eine selbständige Entladung handelte. Die Messung der Stromstärke ergab je nach der Stärke des Stromes im Glühdraht Ströme von 10^{-6} bis 10^{-7} Amp., wie sie bei gleicher Glut auch im Hochvakuum bei derselben Spannung auftraten. Die genaue Aufnahme der Stromspannungskurve, durch die sich ein exakter Beweis hätte erbringen lassen, stieß bei der gewählten Versuchsanordnung auf Schwierigkeiten, weil es bei der dauernden Destillation des Quecksilbers nicht möglich war, den Dampfdruck und den Abstand zwischen der beweglichen Anode und dem Glühdraht völlig konstant zu halten. Die Messung ergab bei wachsender Spannung zunächst einen steilen, allmählich sichtlich flacher werdenden Anstieg der Stromstärke der eintretenden Sättigung entsprechend bei Spannungen, die größer waren als die, bei denen die Schichten normalerweise beobachtet wurden.

Wenn die theoretischen Überlegungen zutreffen, so muß die Zahl der Schichten, die bei einer angelegten Spannung beobachtet werden, unabhängig sein vom Abstande zwischen Anode und Kathode. Daß dies der Fall ist, läßt sich leicht feststellen, wenn man bei konstanter Spannung die Hg-Anode hebt oder senkt. Dann nähern oder entfernen sich die Schichten ziehharmonikaartig voneinander, während ihre Zahl konstant bleibt. Mit wachsendem Abstand nimmt dann allerdings die Lichtintensität der Schichten schnell ab.

Das Schichtpotential, d. h. die Spannung zwischen zwei aufeinander folgenden Schichten sollte nach obigen Überlegungen 4,9 Volt sein. Auch dies ließ sich leicht nachweisen. Dabei wurde so ver-



fahren, daß die Spannung bei niedrigen Werten anfangend stufenweise so erhöht wurde, daß gerade eine neue Schicht hinzukam. Die Differenz der Spannungen zwischen zwei solchen Stufen sollte 4,9 Volt sein. Es wurden mehrere Meßreihen aufgenommen, von denen eine hier als Beispiel wiedergegeben sei.

Volt . . .	15,2	20,0	25,0	29,6	34,2	39,0	43,5	48,0	54,0	59,1	64,2	69,0
Differenz .		4,8	5,0	4,6	4,6	4,8	4,5	4,5	6,0	5,1	5,1	5,2

Differenzmittel 4,93 Volt.

Als Mittelwert aus sämtlichen Meßreihen ergab sich $V = 4{,}90 \pm 0{,}05$ Volt, während der aus der Wellenlänge $\lambda = 2536{,}72$ Å.-E. mittels der $h . \nu$-Beziehung berechnete Wert 4,86 Volt ist. Der obige Wert stimmt also innerhalb der Fehlergrenzen mit dem theorétischen überein. Die Messung des Schichtpotentials bedeutet also eine neue, und wie mir scheint, so einfache Messung der Resonanzspannung, daß man dieselbe als Praktikumversuch zur Bestimmung des Planckschen Wirkungsquantums vorschlagen könnte. Was die Genauigkeit der Messung betrifft im Vergleich mit der von Franck und Hertz[1]) angegebenen Methode, bei der die Resonanzspannung aus dem Voltabstande der Maxima der Stromspannungskurven bestimmt wird, so ist zuzugeben, daß bei der neuen Methode der Fehler der einzelnen Messung sicher größer ist, als bei der bisherigen. Da es aber nicht schwer ist, die Zahl der Messungen zu häufen, so läßt sich dadurch der Fehler des Endresultats beliebig verkleinern. Es erscheint nicht ausgeschlossen, auch die oben angegebene Fehlergrenze noch zu verringern, wozu an der Versuchsanordnung einige Verbesserungen angebracht werden müßten.

Obwohl der oben angegebene Wert innerhalb der Fehlergrenzen mit dem theoretischen übereinstimmt, wäre es doch verständlich, wenn die Abweichung reell wäre. Daß der Wert größer ausfällt, würde sich aus der Überlegung erklären lassen, daß auch bei jedem elastischen Zusammenstoß eine geringe, vom Impulssatze geforderte Energieabgabe stattfinden muß[2]). Da bei den verhältnismäßig hohen Drucken die Zahl der elastischen Zusammenstöße sehr groß ist, so kann, wie eine Überschlagsrechnung ergibt, durch Häufung diese Energieabgabe den Betrag von mehreren hundertstel Volt auf den Abstand zwischen zwei Schichten erreichen.

Die Zahl n der Schichten, die bei einer angelegten Spannung V zu sehen ist, sollte $n = \frac{V}{4{,}9}$ sein, wenn man V so einstellt, daß die

[1]) J. Franck und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 457, 1914.

[2]) G. Hertz, ebenda **19**, 268, 1917.

letzte Schicht dicht über der Anode liegt. Bei der Abzählung schien es zunächst, als ob eine Schicht zu wenig vorhanden sei. Eine genauere Beobachtung zeigte dann, daß die erste Schicht an der Kathode, die etwas schmaler ist als die folgenden und vom Licht des Glühdrahtes leicht überstrahlt wird, übersehen worden war. Wenn die Spannungen klein sind, werden die Schichten naturgemäß lichtschwächer, und es ist dann schwieriger, die einzelnen Schichten zu erkennen. Es wurde bei stufenweiser Verringerung die Spannung so eingestellt, daß die unterste Schicht eben in der Anode verschwunden war. Dann ergaben sich folgende Werte für die Spannungen, je nachdem ob eine, zwei oder mehrere Schichten zu sehen waren:

4 Schichten	sichtbar,	5. Schicht	eben	verschwunden,	$V = 26{,}8$	Volt,
3 „	„	4. „	„	„	$V = 20{,}8$	„
2 „	„	3. „	„	„	$V = 15{,}0$	„
1 Schicht	„	2. „	„	„	$V = 10{,}0$	„

Es ist also tatsächlich so, daß auf je 4,9 Volt der angelegten Spannung eine Schicht kommt.

Was den räumlichen Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Schichten betrifft, so fällt sofort auf, daß derselbe an der Kathode am größten ist und nach der Anode zu abnimmt. Da zwischen zwei Schichten stets eine Spannung von 4,9 Volt liegt, so heißt dies, daß die Feldstärke nach der Anode hin zunimmt. Auch dies erscheint verständlich, wenn man bedenkt, daß man es hier mit einem reinen Elektronenstrom zu tun hat, in dem sich Raumladungen ausbilden müssen. Ein Vergleich dieser Raumladungen mit denen, die sich bei Glühkathoden-Vakuumröhren ausbilden, ergibt, daß in unserem Falle Raumladungen schon bei schwachen Elektronenquellen vorhanden sein müssen wegen des komplizierten Weges, den die Elektronen zwischen Kathode und Anode bei vielfachen Reflexionen an den Atomen zurücklegen. Ob unter den oben vorliegenden Bedingungen die Raumladungsverteilung streng demselben Gesetze gehorcht wie im Vakuum, muß eine genauere experimentelle und theoretische Behandlung des Problems erweisen.

Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Vorstellungen über die Entstehung der Schichten ergab die spektroskopische Untersuchung. Mit einem großen Hilgerschen Quarzspektrographen wurde das Spektrum der grünen Schichten aufgenommen. Der größeren Lichtstärke wegen wurde eine Aufnahme gemacht, bei der die zwischen Kathode und Anode angelegte Spannung 120 Volt betrug. Dabei waren an der Anode die Schichten so nahe aneinander gerückt, daß sie mit dem Auge nicht mehr voneinander zu trennen waren.

Nach 11 stündiger Belichtung erschien auf der Platte stark die Resonanzlinie 2536, außerdem das vorher schon beschriebene Bandenspektrum mit den Intensitätsmaximis im Grünen und bei 3400 und 2670 Å.-E. Dies Spektrum endet in der diffusen Bande 2540, die, wie auch Stark betont, zu diesem ganzen Bandenspektrum hinzugehört. Von den übrigen Quecksilberlinien war nur bei 4358 mit der Lupe eine ganz schwache Andeutung zu sehen. Dies Resultat ist in vollkommener Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen. Daß 2536 erscheint, ist selbstverständlich, da ja bei der kurzen Lebensdauer des durch einen 4,9-Voltstoß angeregten Hg-Atoms nicht alle angeregten Atome mit unangeregten zu einem Molekül zusammentreten können. Das Bandenspektrum ist dagegen den Hg_2-Molekülen zuzuordnen. Daß schließlich auch die stärkste Hg-Linie schwach hervortritt, ist zu verstehen, wenn man bedenkt, daß nicht alle für einen unelastischen Zusammenstoß günstigen Fälle zu einer Energieabgabe führen müssen, so daß es trotz des hohen Druckes noch vorkommen kann, daß einige wenige Elektronen höhere Geschwindigkeiten erreichen.

Damit scheint zur Genüge dargetan zu sein, daß Experiment und theoretische Vorstellung in bester Übereinstimmung sind. Die beschriebenen Schichten stellen den denkbar einfachsten Fall einer geschichteten Entladung dar und sind ein augenfälliger Beweis für die Richtigkeit der von Franck und Hertz ermittelten Stoßgesetze langsamer Elektronen.

Es entsteht nun die Frage, ob man von diesem einfachen Fall ausgehend dem Problem der Deutung der geschichteten Entladung, wie sie unter gewöhnlichen Umständen in einem Geißlerrohr auftritt, näher kommen kann.

Die Aussichten dafür scheinen mir noch nicht sehr groß zu sein. Der prinzipielle Unterschied zwischen dem hier beschriebenen Versuch und einer gewöhnlichen geschichteten Entladung ist der, daß im letzteren Falle nicht nur Elektronen, sondern auch positive Ionen vorhanden sind und am Stromtransport teilnehmen. Das macht die Erscheinungen sehr viel verwickelter und entzieht sie dem quantitativen Verständnis vor allem deshalb, weil die Lichtanregung durch +-Ionen bisher noch fast ganz unbekannt ist. Aus diesem Grunde ist es bisher nicht gelungen, das vorliegende enorm große Beobachtungsmaterial unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen. Wie kompliziert die Erscheinungen sind, geht z. B. aus folgendem Versuch hervor: Mit der vorstehend beschriebenen Versuchsanordnung lassen sich je nach Wahl des Dampfdruckes, der angelegten Spannung, des Vorschaltwider-

standes und der Stromstärke im Glühdraht verschiedene Formen von geschichteter Entladung im Hg-Dampf herstellen, bei denen die Schichten grünlich leuchten, im allgemeinen aber außer dem bekannten Bandenspektrum das Hg-Linienspektrum zeigen, das vor allem an der Kathode stark auftritt. Es gelingt aber bei hohem Dampfdruck und starker Glut des Glühdrahtes, das Linienspektrum fast völlig zum Verschwinden zu bringen. Es bleiben grün leuchtende Schichten, die sich nun aber von den Schichten im reinen Elektronenstrom wesentlich unterscheiden. Sie sind viel breiter und lichtstärker und zeigen völlig anderes Verhalten in Abhängigkeit von der Spannung. Wie diese Beobachtung zu deuten wäre, ist vorläufig nicht zu überblicken, und ähnlich liegt es auch bei den zahllosen Fällen geschichteter Entladung, die bisher in der Literatur beschrieben sind. Trotzdem ist zu hoffen, daß es, von dem im vorstehenden beschriebenen einfachen Falle ausgehend, allmählich gelingen wird, auch für die komplizierteren Fälle eine Deutung zu finden. Zunächst wird man jedenfalls versuchen müssen, den hier im Quecksilberdampf beobachteten einfachen Fall einer Schichtbildung auch in anderen Gasen und Dämpfen wiederzufinden, Versuche, die einerseits zur Messung von Resonanzpotentialen, andererseits zur Ermittelung der Anregungsbedingungen von Bandenspektren dienen könnten. Derartige Versuche sollen demnächst in Angriff genommen werden.

Anhang.

Notiz über die Hg-Bande zwischen 2338 und 2313. Von Wood und Guthrie[1]) zuerst entdeckt und von McLennan und Edwards[2]) genauer beschrieben ist eine in Absorption beobachtete Bande des Quecksilberdampfes, die nach Messungen von McLennan und Edwards aus vier Einzelbanden besteht, mit folgenden Wellenlängen: 1. Bande zwischen 2338 und 2330 Å.-E., 2. Bande bei 2326, 3. Bande bei 2322 und 4. Bande zwischen 2320 und 2313. McLennan und Edwards geben an, daß diese Bande auf der roten Seite scharf, auf der violetten Seite dagegen unscharf begrenzt sei. Ich habe diese Bande nun auch in Emission im Spektrum der positiven Säule einer Glimmentladung in dem vorstehend beschriebenen Quarzrohr gefunden. Jede der Einzelbanden hat das Aussehen von diffusen Linien, das violette unscharfe Ende löst sich wieder in eine Reihe von einzelnen Banden auf, so daß bei zwölfstündiger Exposition im ganzen sieben Banden zu erkennen waren. Die Ausmessung der Platte ergab nun

[1]) R. W. Wood und Guthrie, Astrophys. Journ. **29**, 211, 1909.
[2]) J. C. McLennan und E. Edwards, Phil. Mag. **30**, 695, 1915.



Wellenlängenwerte, die von den oben angegebenen nicht unerheblich abweichen. Es wurden folgende Zahlen[1]) gefunden:

1. Bande von 2349 bis 2341, 2. Bande von 2339 bis 2337, 3. Bande bei 2334, 4. Bande bei 2329, 5. Bande bei 2325, 6. Bande bei 2321 und 7. Bande bei 2317.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß bei größerer Lichtstärke noch weitere Einzelbanden herauskommen würden.

Bei der Auffassung dieses Spektrums als Bandenspektrum wird man annehmen müssen, daß jede der angeführten Einzelbanden sich in viele Einzellinien auflösen läßt. Die Abstände der Einzelbanden würden den Schwingungsquanten, die der Einzellinien den Rotationsquanten entsprechen. Man wird diese in ihrer Struktur sehr merkwürdige Bande auch einer Molekülbildung, ähnlich der, die Franck und der Verfasser beschrieben haben, zuordnen müssen, jedoch scheint es voreilig, sich über diese Frage in nähere Spekulationen einzulassen, ehe genauere Experimente über die Anregungsbedingungen dieses Spektrums vorliegen.

Zusammenfassung.

1. Aus den von J. Franck und G. Hertz ermittelten Bewegungs- und Stoßgesetzen langsamer Elektronen im Zusammenhang mit der Lichtanregung durch Elektronenstoß wird das Auftreten von grünlich leuchtenden Schichten im Quecksilberdampf theoretisch vorausgesagt, wenn man von einem Glühdraht ausgehende Elektronen im Dampf durch ein angelegtes elektrisches Feld beschleunigt.

2. Die Ausführung des Versuches bestätigt die theoretischen Überlegungen in allen Einzelheiten. Speziell ergibt sich für das Schichtpotential der mit dem Resonanzpotential des Hg-Dampfes innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmende Wert von $V = 4{,}90 \pm 0{,}05$ Volt.

3. Im Anhang wird die Struktur einer bisher nur in Absorption beobachteten, nunmehr aber auch in Emission gefundenen Hg-Bande beschrieben, die von $\lambda = 2349$ bis $\lambda = 2317$ Å.-E. ins Ultraviolette verfolgt wird.

Die vorstehend beschriebenen Experimente wurden im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem ausgeführt und mußten aus äußeren Umständen im vorliegenden Stadium abgebrochen werden.

Berlin-Dahlem, im März 1921.

---

[1]) In einer brieflichen Mitteilung von Herrn R. W. Wood an Herrn J. Franck vom 12. Januar 1921, die letzterer mir freundlichst zur Verfügung stellte, ist die Wellenlänge 2338 an der zweiten Zacke der in Absorption beobachteten Bande angegeben, was mit obiger Messung übereinstimmen würde.



Dimensionsbetrachtungen unter Zugrundelegung des Gleichverteilungssatzes.

Von **Ludwig Schiller.**

(Eingegangen am 24. März 1921.)

Während in der technischen Mechanik und besonders Hydrodynamik schon seit langer Zeit in den „Modellregeln" eine wertvolle Anwendung der Dimensionsvergleichung vorlag, hat eine Ausnutzung solcher Betrachtungen in der reinen Physik in weiterem Umfang erst verhältnismäßig spät begonnen. Als eine Folge hiervon zeigt sich der gewaltige Raum, den in den größeren Lehr- und Handbüchern (Chwolson, Winkelmann usw.) der Bericht über empirisch aufgestellte Beziehungen zwischen Materialkonstanten einnimmt, die einer Dimensionsvergleichung nicht standhalten, deren Nutzeffekt also verhältnismäßig gering sein muß. Wie andererseits aus einfachen Dimensionsbetrachtungen die bedeutsamsten bekannten Gesetze zu folgern sind, wurde in letzter Zeit in zwei zusammenfassenden Abhandlungen in sehr lehrreicher Weise von C. Runge[1]) und L. Hopf[2]) gezeigt; als Beispiel für die Aufstellung neuer Beziehungen sei auf Einsteins[3]) Betrachtungen über das thermische Leitvermögen von Isolatoren verwiesen. Im folgenden soll an mehreren Beispielen gezeigt werden, wie unter einer bestimmten einschränkenden Voraussetzung, der des Gleichverteilungssatzes, sich eine Gruppe von Gesetzmäßigkeiten durch einfache Dimensionsbetrachtung ergibt.

Für die Temperatur führt man im allgemeinen eine besondere Dimension [Grad] ein, die ohne spezielle Annahmen nicht auf die drei Grundeinheiten m, l, t zurückzuführen ist. Man kann jedoch als Temperaturmaß z. B. auch die mittlere Energie eines Freiheitsgrades des Atomes einführen. Die so definierte „Temperatur" hat dann die Dimension einer Energie, und ihre Maßzahl unterscheidet sich im Bereich der Gültigkeit des Gleichverteilungsgesetzes von der in „Grad" ausgedrückten Temperatur lediglich durch einen konstanten Faktor. Wir können also in diesem Bereich, der der Mehrzahl folgender Betrachtungen zugrunde zu legen ist, auch der in Grad ausgedrückten Temperatur die Dimension einer Energie zuschreiben und haben so wesentlich freiere Hand für Dimensionsbetrachtungen gewonnen, als wenn wir für die Temperatur eine besondere Dimension benutzen müssen.

---

[1]) C. Runge, Phys. ZS. **17**, 202, 1916.
[2]) L. Hopf, Die Naturwissenschaften **8**, 107, 1920.
[3]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **35**, 692, 1911.

Unter dem „Atomgewicht" versteht man im allgemeinen eine dimensionslose Zahl, das Verhältnis der Masse eines Atoms zu der Masse des O-Atoms, wobei letztere = 16 gesetzt wird. In dieser Form ist das Atomgewicht Dimensionsbetrachtungen nicht zugänglich. Wir wollen daher unter dem Atomgewicht die Masse eines Atoms selbst verstehen und können hierfür, sofern es sich nur um Dimensionsbetrachtungen handelt, unbeschadet die gewöhnlichen Atomgewichtszahlen nehmen, da diese sich von den wirklichen Atommassen ebenfalls nur um einen konstanten Faktor unterscheiden können. Das Atomgewicht A hat also jetzt die Dimension einer Masse.

Mit Benutzung der oben angegebenen Temperaturdimension erhalten wir als Dimension der spezifischen Wärme:

$$[\sigma] = \left[\frac{m \cdot l^2}{t^2} \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{t^2}{m \cdot l^2}\right] = \left[\frac{1}{m}\right],$$

also die Dimension einer reziproken Masse. Da das Atomgewicht die Dimension einer Masse hat, folgt hieraus durch bloße Dimensionsvergleichung sofort das Dulong-Petitsche Gesetz:

$$\sigma \cdot A = \text{const},$$

dessen Gültigkeitsbereich mit demjenigen unserer bei der Dimensionierung der Temperatur gemachten Voraussetzung zusammenfallen muß.

In ähnlicher Weise gelangt man, sofern man auch für die Elektronen das Gleichverteilungsgesetz annimmt, durch Bildung eines dimensionslosen Ausdrucks aus Wärmeleitfähigkeit ω, $\left[\frac{1}{l \cdot t}\right]$, elektrischer Leitfähigkeit δ, $\left[\frac{1}{t}\right]$, (konstanter) Ladung des Elektrons e, $\left[\frac{m^{1/2}\, l^{3/2}}{t}\right]$, und Temperatur zum Wiedemann-Franzschen Gesetz:

$$\frac{\omega}{\delta} = \frac{\text{const}}{e^2} \cdot T = \text{Const.}\ T.$$

Die Temperaturkoeffizienten der physikalischen Materialkonstanten, relativ genommen, haben unter unserer Voraussetzung die Dimension einer reziproken Energie. Für Dimensionsbetrachtungen wird man hier aus mechanischen Vorstellungen heraus für den Ausdehnungskoeffizienten einfache Ergebnisse erwarten können. Tatsächlich erhält man so auf einfachste Weise eine ganze Reihe von Beziehungen, die, wie ich nachträglich feststellen konnte, teils als Ergebnis theoretischer Ansätze von verschiedenen Seiten her, teils rein empirisch aufgestellt sich in der Literatur vorfinden, teilweise vielleicht noch neu sind und mit der Erfahrung so weit in Übereinstimmung stehen, als man nach

der gemachten Voraussetzung und der Zuverlässigkeit der empirischen Daten erwarten kann.

Im folgenden seien mehrere solche Beziehungen angegeben:

Für Ausdehnungskoeffizient α, Atomgewicht A, Dichte ϱ und Kompressibilität $\varkappa$ (oder reziproken Elastizitätsmodul $1/\varepsilon$) gilt:

1. $\frac{\alpha \cdot A}{\varrho \cdot \varkappa} = \text{Const.}$ [1]) [wurde aufgestellt in seiner Theorie des festen Körpers von Mie[2])];

für spezifische Wärme σ, Schallgeschwindigkeit U usw.:

2. $\frac{\alpha}{\sigma} \cdot U^2 = \text{Const.} = \frac{\alpha}{\sigma} \cdot \frac{\varepsilon}{\varrho}$ [empirisch gefunden von Kleiber[3])].

Führt man die Schmelztemperatur Θ mit der Dimension einer Energie ein, so erhält man:

3. $\Theta \cdot \alpha = \text{Const.}$[4]), eine Beziehung, die bei Einsetzen von α für den Schmelzpunkt sich verbessern dürfte.

Für Schmelzwärme Σ usw.:

4. $\frac{\alpha \cdot \Sigma}{\sigma} = \text{Const.}$[5])

und

5. $\alpha \cdot \Sigma \cdot A = \text{Const.}$

Die letzteren beiden sind auch durch das Dulong-Petitsche Gesetz verbunden. Da ich sie in der Literatur nicht gefunden habe, seien sie zahlenmäßig für eine Reihe von Metallen im folgenden verzeichnet. Die Werte für α, Σ und σ sind Kohlrausch und Landolt-Börnstein entnommen.

---

[1]) Einstein hat (l. c., S. 690) aus der Bedingung gleichzeitiger Gültigkeit seiner und Lindemanns Formel für die Eigenfrequenz eines Atoms die Beziehung abgeleitet, daß $A/\varrho \cdot \Theta \cdot \varkappa$ (Θ = Schmelztemperatur) eine Konstante sein müßte, wofür jedoch nach Einsteins Angabe Grüneisensche Messungen Werte zwischen 6 und $15 \cdot 10^{-15}$ liefern. Setzt man hier statt Θ den gleichdimensionierten reziproken Ausdehnungskoeffizienten $1/\alpha$, so kommt man auf die obige Beziehung 1., die in Anbetracht der Unsicherheit von $\varkappa$ immerhin gute Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert. Man kann hierin einen Hinweis darauf sehen, daß, was auch sonst einleuchtend erscheint, der von der Temperatur abhängige Ausdehnungskoeffizient besser geeignet ist, das (mit der Temperatur variierende) elastische Verhalten eines Stoffes zu charakterisieren, als die Schmelztemperatur.

[2]) G. Mie, Ann. d. Phys. **11**, 682, 1903.

[3]) J. Kleiber, ebenda **46**, 1054, 1915. An den dort angegebenen Werten kann man die Güte der Gesetzmäßigkeit erkennen.

[4]) Findet sich bei H. F. Wiebe, ebenda **19**, 1076, 1906.

[5]) Für die Ableitung der Beziehungen 2. und 4. kann die Temperatur auch mit der Dimension [Grad] eingeführt werden, sie sind also nicht auf den Gleichverteilungssatz beschränkt.

Metall	a	Σ	σ	$\frac{a \cdot \Sigma}{\sigma}$	$a \cdot \Sigma \cdot A$
Pb	0,000 0292	6,5	0,031	0,0073	0,039
Cd	316	13,7	055	78	45
Au	144	15,9	031	74	46
K	8	16	19	67	42
Co	127	58	093	79	40
Cu	165	41	091	74	44
Na	72	27	032	76	46
Ag	197	21	055	75	42
Sn	230	13,8	054	59	36
Bi	134	13	029	60	36

Einsetzen der meist nicht bekannten Werte von α und σ für die Schmelztemperatur würde wohl auch diese Übereinstimmung verbessern.

Aus 3. und 5. folgt:

$$6. \quad \frac{\Theta}{\Sigma \cdot A} = \text{Const.} \quad [\text{Crompton-Waldensche Regel}^{1)}].$$

Die angeführten Beispiele, die sich wohl unschwer vermehren lassen dürften, zeigen einerseits eine erfreuliche Fruchtbarkeit der Dimensionsbetrachtung unter Zugrundelegung des Gleichverteilungssatzes, andererseits gibt eben diese Voraussetzung gleichzeitig einen Hinweis darauf, wie weit man bei solchen Beziehungen, wie sie besonders in der physikalisch-chemischen Literatur sich mehrfach finden, auf Übereinstimmung mit der Erfahrung wird rechnen dürfen.

Leipzig, den 22. März 1921.

---

1) Crompton, Journ. Chem. Soc. **67**, 315, 1895 (nach Walden, ZS. f. Elektrochem. **14**, 713, 1908)

Isotopie und Gibbssches Paradoxon.

Von **Erwin Schrödinger.**

(Eingegangen am 26. März 1921.)

Obwohl die prinzipielle thermodynamische Verschiedenheit von Isotopen trotz ihrer völligen oder fast[1]) völligen chemischen Vertretbarkeit wohl von niemandem bezweifelt wird[2]), wird man doch geneigt sein, besonders in Anbetracht der großen experimentellen Schwierigkeiten, die die wirkliche Trennung nach physikalischen Methoden darbietet, die Verschiedenheit für „sehr geringfügig" zu halten. Das zeigt sich auch in einem Beweis, den Fajans[3]) — nach Polanyi — für die Gewinnbarkeit von Arbeit aus dem Vorgang der Mischung zweier Isotopen anführt, wobei der Betrag der gewonnenen Arbeit mit der Größe des Atomgewichtsunterschiedes proportional ist und bei Verkleinerung desselben unter jede Grenze sinken würde.

Demgegenüber scheint es mir von Interesse, darauf hinzuweisen, daß durch ein — in Gedanken — sehr einfach auszuführendes Experiment die Vermischung zweier (chemisch indifferenter) Gase isotherm reversibel geleitet und der volle Arbeitsbetrag daraus gewonnen werden kann, wofern nur überhaupt ein endlicher Unterschied im Molekulargewicht besteht; ein Arbeitsbetrag, der mit der Größe dieses Unterschiedes in gar keinem Zusammenhang steht und für chemisch verschiedene Gase aus den Elementen der Thermodynamik wohl bekannt ist. Dabei werden wir natürlich keinerlei semipermeable Wände benutzen, deren Existenz für Isotope mit Recht bezweifelt werden könnte, sondern lediglich ein hinreichend ausgedehntes homogenes Schwerefeld.

Alles folgende vollzieht sich bei der konstanten Temperatur T, für deren Konstanthaltung bei den unendlich langsamen Prozessen durch Wärmebäder gesorgt sei. Je ein Mol der beiden isotopen Gase mit den Molgewichten M und $M' < M$ liegen zunächst in zwei gleichen Gefäßen, je vom Volumen V_0, nebeneinander „auf dem Erdboden". Nun wird M' auf die Höhe z gehoben, mit dem Arbeitsaufwand

$$M' g z, \tag{1}$$

[1]) K. Fajans, Elster-Geitel-Festschrift, S. 622, 1915.

[2]) F. Paneth und Hevesy, Phys. ZS. **15**, 797, 1914; **16**, 45, 1915; **17**, 5, 1916. K. Fajans, ebenda **15**, 935, 1914; **17**, 1, 1916. In dieser umfangreichen Diskussion wird die thermodynamische Verschiedenheit von keiner Seite in Zweifel gezogen, Paneth und Hevesy weisen auf das Gibbssche Paradoxon besonders hin.

[3]) K. Fajans, ebenda **15**, 937, 1914.



und von V_0 auf V_1 dilatiert mit Arbeitsgewinn

$$RT \ln \frac{V_1}{V_0}. \tag{2}$$

Das Wesentliche ist nun: man kann vorerst z so (ausreichend) groß und hernach V_1 so (Spielraum) groß wählen, daß, wenn man nunmehr M und M' durch eine Steigleitung von, gegen V_0, verschwindendem Volumen verbindet, nichts wesentliches geschieht, sondern die beiden Mole in ihren Gefäßen mit beliebiger (durch hinreichend große Wahl von z beliebig zu steigernder) Annäherung reinlich getrennt bleiben.

Nach Anbringung der Steigleitung werden sich nämlich durch Diffusion für die partiellen Massendichten ϱ die isothermen Barometerformeln einstellen:

$$\varrho_1 = \varrho_0 e^{-\alpha M}, \quad \varrho_1' = \varrho_0' e^{-\alpha M'}; \quad \alpha = \frac{gz}{RT} \tag{3}$$

(Index 0 unteres Niveau, Index 1 oberes Niveau, Strich Gasart M'). Wir wünschen, daß die beiden Brüche

$$\frac{V_1 \varrho_1}{V_0 \varrho_0} = \frac{V_1}{V_0} e^{-\alpha M} \quad \text{und} \quad \frac{V_0 \varrho_0'}{V_1 \varrho_1'} = \frac{V_0}{V_1} e^{\alpha M'} \tag{4}$$

hinreichend klein werden sollen, d. h.:

$$e^{\alpha M'} \ll \frac{V_1}{V_0} \ll e^{\alpha M}. \tag{5}$$

Da $M' < M$, läßt sich das durch ausreichend große Wahl von α, d. h. z, und geeignete Wahl von V_1 jedenfalls erzielen. Dann wird also durch Anbringung der Steigleitung wirklich das Gleichgewicht gar nicht gestört, die Diffusion einer verschwindend kleinen Menge von M' nach unten und von M nach oben reicht hin, um die barometrische Höhenverteilung herzustellen. Befremden mag im ersten Augenblick, daß hierzu nicht ein genau bestimmter Wert V_1 erfordert wird, sondern — nach (5) — ein gewisser Spielraum bleibt. Das rührt daher, daß sich die Steigleitung automatisch mit Gas von solcher Zusammensetzung füllt, daß dem Druckunterschied in den beiden Gefäßen genau das Gleichgewicht gehalten wird.

Jetzt verkleinert man das obere Gefäß von V_1 auf 0 so langsam, daß während der Kompression in jedem Augenblick vollkommenes Diffusionsgleichgewicht besteht. Das obere Gefäß enthält dabei jeweils die Molenzahl

$$\mu = \frac{V_1 e^{-\alpha M}}{V_0 + V_1 e^{-\alpha M}} + \frac{V_1 e^{-\alpha M'}}{V_0 + V_1 e^{-\alpha M'}}, \tag{6}$$

wo $\overline{V}_1$ der jeweilige Wert des Volumens des oberen Gefäßes ist. (Von jedem Gas ist ein Mol vorhanden, die Brüche geben die „Aufenthaltswahrscheinlichkeit" im oberen Gefäß.) Der Druck im oberen Gefäß ist also jeweils

$$p = \frac{\mu R T}{\overline{V}_1} = R T \left(\frac{e^{-aM}}{V_0 + \overline{V}_1 e^{-aM}} + \frac{e^{-aM'}}{V_0 + \overline{V}_1 e^{-aM'}} \right). \tag{7}$$

Daher ist der gesamte Arbeitsaufwand für die Kompression

$$\int_0^{V_1} p\, d\overline{V}_1 = R T \left(\ln \frac{V_0 + V_1 e^{-aM}}{V_0} + \ln \frac{V_0 + V_1 e^{-aM'}}{V_0} \right). \tag{8}$$

Der erste Logarithmus ist nach der zweiten Ungleichung (5) zu vernachlässigen, der zweite Term wird nach der ersten Ungleichung

$$R T \ln \left(\frac{V_1}{V_0} e^{-aM'} \right) = R T \ln \frac{V_1}{V_0} - g z M'. \tag{9}$$

Der Vergleich mit (1) und (2) zeigt, daß die Arbeitsbilanz der bisherigen Vorgänge Null ergibt. Daher muß dasselbe von der Wärmebilanz gelten. Denn daß der Endzustand, zu dem wir gelangt sind — beide Mole gemischt, auf das einfache Volumen V_0 zusammengedrängt —, von gleicher Energie ist wie der Anfangszustand — beide Mole getrennt, jedes im Volumen V_0 —, das ist anderweitig bekannt. (1. Die freiwillige Diffusionsmischung bei konstantem Volumen erfolgt ohne Wärmeentwickelung; 2. die Energie einer Gasmischung hängt nicht von ihrem Volumen ab.)

Das Wesentliche ist natürlich, daß wir die Volumverkleinerung — unter gleichzeitiger Durchmischung — erzielen konnten, ohne dabei den entsprechenden Arbeitsbetrag in Wärme umsetzen zu müssen, was bei völliger Gleichheit der beiden Mole natürlich nicht möglich ist. Wir können jetzt das Volumen der Mischung von V_0 auf $2\,V_0$ isotherm vergrößern und so in Summa aus der reversiblen Durchmischung bei konstantem Volumen den Arbeitsbetrag

$$R T \ln 2$$

auf Kosten der Umgebungswärme gewinnen, wie es für irgend zwei chemisch verschiedene (gegeneinander indifferente) Gase auf Grund der Betrachtungen mit semipermeablen Wänden wohl bekannt ist.

Wegen des fragwürdigen Charakters der letzteren möchte ich der hier gegebenen Ableitung für die prinzipielle Begründung der Thermodynamik überhaupt den Vorzug geben. Übrigens haben schon Gibbs und Boltzmann zur dynamischen Veranschaulichung der halbdurchlässigen Wände von „sehr starken", „sehr dünnen" (flächen-

haften) Kraftfeldern Gebrauch gemacht, welche „auf die eine Molekülart wirken, auf die andere nicht“. Neu — wie ich glaube — ist nur die Feststellung, daß auch ein räumlich ausgedehntes Kraftfeld genügt, welches auf das eine Gas um beliebig wenig, aber um ein Endliches, stärker wirkt als auf das andere, — also im besonderen das Schwerefeld. Man muß nur in dem Bereich, wo das Kraftfeld die trennende Potentialdifferenz darbietet, den Querschnitt des Gefäßes genügend klein wählen, so daß die dort auftretenden Zwischenstufen der Mischung keine Rolle spielen.

Es braucht kaum betont zu werden, daß über den „Grad“ der thermodynamischen Verschiedenheit von Isotopen unsere ganze Überlegung keine andere Aussage macht als die, daß sie von einem gewissen Standpunkt aus ebenso verschieden sind, wie irgend zwei Gase, weil es von diesem Standpunkt aus graduelle Unterschiede in dieser Hinsicht nicht gibt. Von einem anderen Standpunkt aus wäre ein Maß für die Verschiedenheit die Energiedifferenz, doch dürfte man von diesem Standpunkt aus nur solche Systeme miteinander vergleichen, deren Überführbarkeit ineinander wenigstens denkbar ist: also nicht 1 Mol M und 1 Mol M', sondern etwa 1 Mol M mit 1 Mol $M' + 1$ Mol He, wenn etwa M' durch einen α-Zerfall und zwei β-Zerfälle aus M entsteht. Ein dritter thermodynamischer Standpunkt, die Verschiedenheit zu beurteilen, wäre nach der chemischen Konstante. Da die theoretischen Formeln dafür alle das Glied $\frac{3}{2} \ln M$ enthalten, darf man es wohl für sehr wahrscheinlich ansehen, daß auch in der chemischen Konstante Unterschiede bestehen, die aber in stetiger Weise vom Atomgewichtsunterschied abhängen. Sind die isotopen Gase mehratomig, so tritt hinzu — und ist mit der Verschiedenheit der chemischen Konstanten in eine Linie zu stellen —, daß der Übergang vom „thermisch einatomigen“ in den normalen Zustand wegen der Verschiedenheit der Trägheitsmomente in etwas anderer Weise sich vollziehen wird[1]).

[1]) Ähnliche Überlegungen für den festen Zustand s. K. Fajans, Elster-Geitel-Festschrift, S. 622, 1915.

Über die Wärmeausdehnung einiger Stoffe. I.

Von **Karl Scheel.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 5. April 1921.)

In der Reichsanstalt sind neuerdings zahlreiche Ausdehnungsmessungen ausgeführt worden, von denen mehrere ein allgemeines Interesse haben; über diese soll hier und in dem nachfolgenden Aufsatze kurz berichtet werden.

Die Messungen wurden nach zwei Methoden ausgeführt:

a) Rohrmethode[1]) für stabförmige Körper. Der mit ebenen Endflächen versehene, 225 bis 240 mm lange Versuchsstab (A) befindet sich vertikal in einem unten geschlossenen Umhüllungsrohr (Vergleichsrohr), auf dessen Boden er sich durch Vermittlung einer eingeschmolzenen flachen Spitze aufstützt. Auf die obere Fläche des Versuchsstabes A setzt sich — wiederum mit einer flachen Spitze — ein Stab B auf, der bis an das Ende des Umhüllungsrohres reicht. Stab B und Umhüllungsrohr sind hier bis auf die Hälfte abgeschliffen und mit Teilungen versehen; eine Längenänderung des Versuchsstabes A gibt sich durch eine Verschiebung beider Teilungen gegeneinander zu erkennen und kann aus der Größe der Verschiebung berechnet werden. Das Umhüllungsrohr, die untere eingeschmolzene Spitze und der aufgesetzte Stab B bestehen aus dem gleichen Material, am besten einem solchen von kleiner thermischer Ausdehnung. Der Apparat taucht so weit in ein Bad konstanter Temperatur ein, daß sich die obere Spitze noch mehrere Zentimeter unter der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Dann ergibt die gegenseitige Verschiebung der Teilungen die Differenz der Ausdehnung des Versuchsstabes A und eines gleich langen Stückes des Vergleichsrohres, woraus sich, wenn die letztere bekannt ist, die Ausdehnung des Versuchsstabes berechnet.

Bei den hier beschriebenen Versuchen bestand das Vergleichsrohr teils aus Quarzglas, dessen Ausdehnung zwischen -252^0 und $+100^0$ bereits bekannt war[2]), teils aus Jenaer Glas 1565‴ (Supremaxglas); die Ausdehnung beider Stoffe oberhalb 0^0 bis 500^0 wurde nach der Fizeauschen Methode (vgl. weiter unten) besonders ermittelt. — Die Beobachtungen nach der Rohrmethode wurden bei

---

[1]) Vgl. F. Henning, Ann. d. Phys. (4) **22**, 631—639, 1907; L. Holborn u. F. Henning, ZS. f. Instrkde. **32**, 122—123, 1912.

[2]) Karl Scheel, Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 3—23, 1907; K. Scheel u. W. Heuse, ebenda **16**, 1—3, 1914.

— 78° im Kohlensäureschnee, bei 100° im Wasserdampf, bei 200° im Dampfe von Methylbenzoat, in höheren Temperaturen im elektrisch geheizten Salpeterbad ausgeführt.

b) Fizeausche Methode für kleine Körper. Die etwa 9,5 mm hohen Körperchen wurden in der schon früher beschriebenen Weise[1]) relativ zu dem fast 10 mm hohen Quarzglasring, dieser selbst absolut gemessen. Die Beobachtungen bis 500° wurden in einem elektrisch geheizten Luftbad ausgeführt. Das Öfchen bestand aus einem 5 cm weiten, 14 cm langen, vertikal auf einer Schieferplatte stehenden Porzellanrohr, das außen und innen mit einer 0,1 mm dicken Platinhaut bekleidet ist. Die Platinbelegungen sind am oberen Ende des Porzellanrohres miteinander verschweißt. Am unteren Ende sind sie mit Silberringen verbunden, denen der Heizstrom durch angeschweißte Laschen zugeführt wird. Der durch Asbesthüllen gegen Wärmeverluste geschützte Ofen läßt sich schnell anheizen und mit 55 A bei etwa 1 V dauernd auf 500° halten. Die Temperaturgleichmäßigkeit des Ofens ist für den kleinen vom Fizeauschen Dilatometer eingenommenen, zentral gelegenen Raum völlig ausreichend. — Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen, dessen Lötstelle im Innern des Fizeauschen Dilatometers angeordnet ist.

Resultate.

1. Quarzglas. Als Grundlage der Messungen nach der Fizeauschen Methode wurde zunächst die Ausdehnung des Quarzglasringes in der früher beschriebenen Weise ermittelt. Von Beobachtungen im luftleeren Raume konnte abgesehen werden, weil die von der Veränderlichkeit der eingeschlossenen Luftschicht herrührende Korrektion, die in tiefer Temperatur hohe Werte annimmt, für eine und dieselbe Temperaturdifferenz um so kleiner wird, je höher die Endtemperatur liegt, und deshalb im vorliegenden Falle genügend genau berechnet werden konnte. Als Mittel aller Beobachtungen wurde die Ausdehnung des 9,942 mm hohen Quarzglasringes

zwischen 16 und 100° gleich 0,437 μ
„ 16 „ 260° „ 1,509 μ
„ 16 „ 500° „ 2,973 μ

gefunden. Bezeichnet t die Temperatur und setzt man $t/_{100} = \tau$, so läßt sich die lineare Ausdehnung Δl des Quarzglases in mm, bezogen auf 1 m der Länge bei 0°, zwischen 0 und 500° darstellen durch die Gleichung:

$$\Delta l = 0{,}0395\,\tau + 0{,}01282\,\tau^2 - 0{,}001698\,\tau^3.$$

---

[1]) Karl Scheel, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 3—23, 1907.

2. Jenaer Glas 1565 ''' (Supremaxglas). Die Länge (Höhe) des gemessenen Zylinders betrug $h = 9{,}34$ mm, sein Durchmesser $d = 7{,}4$ mm. Nach der Fizeauschen Methode wurde gefunden

zwischen 19 und 270° $\Delta l = 0{,}936$ mm/m,
„ 19 „ 505° $\Delta l = 1{,}978$ „

woraus folgt, gültig zwischen 0 und 500°,

$$\Delta l = 0{,}3306\,\tau + 0{,}014\,574\,\tau^2.$$

3. Silber. Stab von 224 mm Länge und 5,1 mm Durchmesser. Nach der Rohrmethode wurde gefunden:

Temperatur-intervall	Δl in mm/m	
	beobachtet	Formel
20—100°	1,58	1,58
20—200	3,61	3,61
20—300	5,66	5,69
20—400	7,85	7,84
20—500	10,05	10,04

Die beobachteten Ausdehnungen lassen sich durch die zwischen 0 und 500° geltende Gleichung

$$\Delta l = 1{,}939\,\tau + 0{,}0295\,\tau^2$$

zusammenfassen, welche die in der letzten Spalte der vorstehenden Tabelle verzeichneten Werte liefert.

4. Aluminium. Zu den Messungen dienten zwei Proben (Stäbe von fast 6 mm Durchmesser), von denen die eine Al III 1,2 Proz., die andere Al IV 0,4 Proz. Fremdstoffe (besonders Eisen und Silicium) enthielten. Die Beobachtungen wurden sowohl nach der Fizeauschen, als auch nach der Rohrmethode ausgeführt und ergaben folgende Werte für Δl in mm/m:

Temperatur-intervall	Al III		Al IV		Formel
	Fizeausche Methode $h = 9{,}58$ mm	Rohrmethode (1565 ''') $h = 215$ mm	Fizeausche Methode $h = 9{,}30$ mm	Rohrmethode (Quarzglas) $h = 225$ mm	
20 bis — 78°	—	— 2,22	—	—	— 2,19
20 „ +100	1,96	+ 1,91	—	—	+ 1,92
20 „ 200	4,58	4,39	—	—	4,48
20 „ 250	—	—	5,80	5,79	5,83
20 „ 300	7,10	7,31	7,24	7,20	7,22
20 „ 350	—	—	8,75	8,72	8,66
20 „ 400	—	10,07	10,18	10,14	10,14
20 „ 450	—	—	—	11,68	11,67
20 „ 500	—	13,15	13,25	13,32	13,24

*

Zur Darstellung der Resultate eignet sich die Formel

$$\Delta l = 2{,}29\,\tau + 0{,}09\,\tau^2,$$

nach welcher die Zahlen der letzten Spalte berechnet sind. Ein Unterschied in der Ausdehnung der beiden Reinheitsstufen ist nicht nachweisbar.

5. Magnesium. Es wurden zwei Proben reinen Magnesiums (Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes bei 20° 3,8 bzw. $3{,}9 \cdot 10^{-3}$) untersucht, die im wesentlichen übereinstimmende Resultate ergaben.

Temperaturintervall	Δl in mm/m		
	Fizeausche Methode[1] $h = 8{,}77$ mm $d = 9{,}5$ mm	Rohrmethode[2] $h = 224$ mm $d = 4{,}4$ mm	Formel
20—100°	2,07	2,05	2,09
20—200	4,87	4,85	4,88
20—300	7,89	7,92	7,86
20—400	11,02	11,03	11,02
20—500	14,33	14,40	14,37

$$\Delta l = 2{,}507\,\tau + 0{,}0936\,\tau^2.$$

6. Jenaer Glas 16'''. Die untersuchte Probe stammt aus dem Vorrat, welcher im Jahre 1900 unter Aufsicht der Reichsanstalt in Jena gezogen und seitdem zur Herstellung der Hauptnormalthermometer der Reichsanstalt verwendet worden ist. Die benutzten Stücke wurden vor dem Beginn der Messungen längere Zeit auf 500° erwärmt und dann langsam abgekühlt.

Temperaturintervall	Δl in mm/m		
	Fizeausche Methode[1] $h = 9{,}81$ mm $d = 7{,}5$ mm	Rohrmethode[2] $h = 224$ mm $d = 5{,}2$ mm	Formel
20—100°	—	0,65	0,65
20—200	1,51	1,50	1,52
20—300	2,46	2,44	2,44
20—400	3,44	3,45	3,43
20—480	—	4,26	4,26

$$\Delta l = 0{,}778\,\tau + 0{,}0296\,\tau^2.$$

[1]) Von Herrn J. Disch gemessen.
[2]) Von Herrn A. Schulze gemessen.

7. Jenaer Glas 1801c'''. Zwei 15,4 mm hohe Ringe von 47,3 mm äußerem und 45,3 mm innerem Durchmesser wurden nach der Fizeauschen Methode mit dem Kern des Quarzringes[1]) der Reichsanstalt verglichen, wobei ihr mittlerer Ausdehnungskoeffizient α zwischen 14 und 100°

$$\left.\begin{array}{ll} \text{I.} & \alpha = 3{,}968 \,.\, 10^{-6} \\ \text{II.} & \alpha = 3{,}983 \,.\, 10^{-6} \end{array}\right\} \text{im Mittel } \alpha = 3{,}975 \,.\, 10^{-6}$$

gefunden wurde; hieraus berechnet sich die Ausdehnung zwischen 0 und 100°

$$\Delta l = 0{,}398 \text{ mm/m}.$$

8. Brandes u. Schünemannsches Spiegelmetall. An einem Zylinder von 12,44 mm Höhe wurde nach der Fizeauschen Methode durch Vergleichung mit dem Quarzring[1]) der Reichsanstalt der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 100° $\alpha = 16{,}04 \,.\, 10^{-6}$ gefunden; daraus folgt die Ausdehnung zwischen 0 und 100°

$$\Delta l = 1{,}604 \text{ mm/m}.$$

9. Es mögen zum Schluß die Resultate einiger älteren Messungen nach der Fizeauschen Methode mitgeteilt werden, welche bisher nur im Tätigkeitsbericht der Reichsanstalt veröffentlicht wurden. Die Zylinder, deren Höhe etwa 14 mm betrug, wurden wie das unter 8. genannte Spiegelmetall mit dem Quarzring der Reichsanstalt verglichen. Für die Ausdehnung im Temperaturintervall — 191 bis + 16° wurden folgende Werte gefunden:

Platiniridium (90 Pt, 10 Ir)	1,616 mm/m
Nickelstahl (Invar) von Krupp	0,592 „
„ „ aus Imphy	0,405 „
Jenaer Glas 16'''	1,246 „
„ „ 59'''	0,912 „
Berliner Porzellan	0,370 „

Zusammenfassung.

Nach Art der Wärmetabellen[2]) sind die Resultate der vorliegenden Untersuchung in den folgenden Tabellen übersichtlich zusammengefaßt:

---

[1]) Ann. d. Phys. (4) 9, 838, 1902; Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 3—23, 1907.

[2]) Wärmetabellen. Ergebnisse aus den thermischen Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, zusammengestellt von L. Holborn, K. Scheel und F. Henning. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1919.

Lineare Ausdehnung in mm/m zwischen 0 und t^0

t	Aluminium	Magnesium	Silber	Jenaer Glas 16 III	Jenaer Glas 59 III	Jenaer Glas 1565 III	Jenaer Glas 1801 c III	Quarzglas	Porzellan
— 191	—	—	—	— 1,12	— 0,82	—	—	—	— 0,325
— 78	— 1,73	—	—	—	—	—	—	—	—
0	0,00	0,00	0,000	0,000	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
+ 100	+ 2,38	2,60	1,968	0,808	—	0,345	0,398	0,051	—
200	4,94	5,39	4,00	1,67	—	0,72	—	0,117	—
300	7,68	8,36	6,08	2,60	—	1,12	—	0,188	—
400	10,60	11,53	8,23	3,59	—	1,56	—	0,254	—
500	13,70	14,88	10,43	4,63	—	2,02	—	0,306	—

t	90 Pt 10 Ir	Invar (Krupp)	Invar (Imphy)	B. u. S. Spiegelmetall
— 191	— 1,49	— 0,55	— 0,37	—
0	0,00	0,00	0,00	0,00
+ 100	—	—	—	1,60

Charlottenburg, März 1921.

Über die Wärmeausdehnung einiger Stoffe. II.

Von **J. Disch.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 5. April 1921.)

Die Messungen, über welche hier berichtet wird, sind im Anschluß an die in der vorstehenden Notiz von Herrn Karl Scheel beschriebenen nach der Fizeauschen Methode unter Benutzung des Quarzglasringes der Reichsanstalt ausgeführt worden. Von den untersuchten Stoffen waren Molybdän, Tantal und Wolfram von dem Glühlampenwerk der Siemens & Halske A.-G. in Charlottenburg, Chrom und Mangan von der Firma Th. Goldschmidt A.-G. in Essen für den vorliegenden Zweck zur Verfügung gestellt worden. Elektron ist eine Aluminium-Magnesiumlegierung der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M.

Die Beobachtungen wurden außer bei Zimmertemperatur bei — 190° in flüssiger Luft, bei — 78° im Kohlensäureschnee und oberhalb 0° von 100 zu 100° im Luftbade angestellt. Bei Chrom und Nickel gelang es, die Reihe bis 500° fortzusetzen; bei den übrigen Versuchskörpern trat schon vorher eine Verwerfung auf, die das Interferenz-Streifensystem undeutlich machte und die Messungen bei Molybdän, Tantal und Wolfram auf 400°, bei Mangan und Elektron auf 300° beschränkte.

Unterhalb 0° war es nicht möglich, die Ausdehnung des Tantals bis — 190° zu verfolgen, weil der einzige zur Verfügung stehende Körper beim Abkühlen auf diese Temperatur der ganzen Länge nach aufriß und dadurch für weitere Messungen unbrauchbar wurde. — Chrom zeigte an zwei aus derselben Metallprobe hergestellten Versuchskörpern übereinstimmend ein ähnliches Verhalten wie Quarzglas. Wurden die Körper von Zimmertemperatur an abgekühlt, so verkürzten sie sich zunächst bis etwa — 183°; bei noch weiterer Abkühlung dehnten sie sich wieder aus. Da jedoch die polierte Oberfläche in tiefen Temperaturen eine Deformation aufwies, die bei der Erwärmung wieder verschwand, so ist es zunächst noch nicht möglich, das Verhalten ziffernmäßig genau auszudrücken; angenähert beträgt die Verkürzung von + 20 bis — 183° 1,25 mm/m, von + 20 bis — 190° 1,0 mm/m.

Zur Darstellung der Messungen oberhalb 0° sind die folgenden Interpolationsformeln geeignet, welche alle Beobachtungen mit einer

Genauigkeit von $\pm 0{,}01$ mm/m wiedergeben; in den Formeln bedeutet, wie in der vorhergehenden Mitteilung, Δl die lineare Ausdehnung des Körpers in mm/m, wobei $t/_{100} = \tau$ gesetzt ist.

Chrom . . . . . zwischen 0 und 500°, $\Delta l = 0{,}811\,\tau + 0{,}0323\,\tau^2$
Mangan . . . . . " 0 " 300°, $\Delta l = 2{,}161\,\tau + 0{,}1210\,\tau^2$
Molybdän . . . . " 0 " 400°, $\Delta l = 0{,}510\,\tau + 0{,}0124\,\tau^2$
Nickel . . . . . " 0 " 300°, $\Delta l = 1{,}236\,\tau + 0{,}0660\,\tau^2$
Tantal . . . . . " 0 " 400°, $\Delta l = 0{,}646\,\tau + 0{,}0090\,\tau^2$
Wolfram . . . . " 0 " 400°, $\Delta l = 0{,}446\,\tau + 0{,}0073\,\tau^2$
Elektron . . . . " 0 " 300°, $\Delta l = 2{,}824\,\tau + 0{,}0165\,\tau^2$

Die folgende Tabelle enthält die auf Grund der vorstehenden Formeln innerhalb ihres Geltungsbereiches berechneten Ausdehnungswerte, ferner die unterhalb 0° gewonnenen unmittelbaren Beobachtungsergebnisse; unter dem Namen jedes Metalles ist die Höhe h des betreffenden Versuchskörpers in mm angegeben.

Lineare Ausdehnung in mm/m zwischen 0 und t^0.

	Chrom $h = 9{,}40$	Mangan 6,14	Molybdän[1] 9,66	Nickel[2] 9,60	Tantal 9,65	Wolfram 9,13	Elektron 9,50 mm
— 190	—	— 3,03	— 0,79	— $1{,}88_5$	—	— 0,73	—
— 78	— 0,57	— 1,57	— $0{,}37_5$	— 0,92	— 0,46	— 0,33	—
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
+ 100	+ 0,84	+ 2,28	+ 0,52	+ 1,30	+ $0{,}65_5$	+ 0,45	+ 2,84
200	1,75	4,81	1,07	$2{,}73_5$	1,33	0,92	5,71
300	2,72	7,57	1,64	4,30	2,02	1,40	8,62
400	3,76	—	2,24	—	2,73	1,90	—
500	4,86	—	—	—	—	—	—

Die Messungen unterhalb 0° ließen sich mit denjenigen oberhalb 0° nicht zu gemeinsamen quadratischen Gleichungen zusammenfassen. Für Molybdän und Wolfram ergeben die vorstehenden Formeln, extrapoliert, bei — 78° noch innerhalb $\pm 0{,}01$ mm/m mit den Beobachtungen übereinstimmende Werte; in allen anderen Fällen, insbesondere aber bei — 190°, liegen die Abweichungen weit außerhalb der Messungs-

1) Lloyd W. Schad und Peter Hidnert, Scient. Pap. Bur. of Stand. **15**, 31—40, 1919, fanden für Molybdän

zwischen — 142 und + 19° $\Delta l = 0{,}515\,\tau + 0{,}0570\,\tau^2$
" + 19 " 305° $\Delta l = 0{,}501\,\tau + 0{,}0138\,\tau^2$

Hieraus berechnet sich die Ausdehnung zwischen 0 und t^0:

$t =$	— 78	+ 100	200	300°
$\Delta l =$	— 0,37	+ 0,52	1,07	1,64 mm/m

in völliger Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten.

2) Nach F. Henning (vgl. Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, S. 54) ist die Ausdehnung des Nickels zwischen 0 und — 190° — 1,89 mm/m.

fehler. Es wurden deshalb für Mangan, Molybdän, Wolfram und Nickel noch für das Gebiet unterhalb 0° die folgenden Interpolationsformeln berechnet, welche die Beobachtungen identisch erfüllen.

Mangan . . . . — 190 bis + 20°, $\Delta l = 2{,}303\,\tau + 0{,}372\,\tau^2$
Molybdän . . . — 190 „ + 20°, $\Delta l = 0{,}526\,\tau + 0{,}0573\,\tau^2$
Wolfram . . . . — 190 „ + 20°, $\Delta l = 0{,}445\,\tau + 0{,}0328\,\tau^2$
Nickel . . . . — 190 „ + 20°, $\Delta l = 1{,}308\,\tau + 0{,}1660\,\tau^2$

Nickel hat bekanntlich in der Nähe von 400° einen Umwandlungspunkt. Um einen Zusammenhang mit der Wärmeausdehnung aufzudecken, wurden die Messungen bei dieser Temperatur gehäuft, wie die folgende Tabelle zeigt.

Ausdehnung des Nickels zwischen 0 und t^0 in mm/m.

t	300	350	375	400	425	450	500°
Δl beobachtet . .	4,31	5,11	5,60	6,00	6,41	6,83	7,63
Δl berechnet . . .	4,30	5,13	5,56	6,00	6,44	6,90	7,83
Differenz	+ 0,01	— 0,02	+ 0,04	0,00	— 0,03	— 0,07	— 0,20

Extrapoliert man die oben angegebene Interpolationsformel bis 500°, so erkennt man, daß sich der Umwandlungspunkt bereits bei 350° und 375° durch stärkere Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten bemerkbar macht.

Charlottenburg, März 1921.

Über lichtelektrische Leitfähigkeit von Zinkblende.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl.**

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1921.)

§ 1. Die lichtelektrische Leitfähigkeit mineralischer Sulfide von Zn, Cd und Hg zeigt in ihrer spektralen Verteilung sehr ausgeprägte Maxima, die mit der langwelligen Grenze der optischen Absorption zusammenfallen[1]). Daß lichtelektrische Leitfähigkeit an das Vorhandensein optischer Absorption gebunden ist, ist selbstverständlich, doch ist es eine Frage, ob es sich hier bei den Sulfiden um eine Eigenabsorption der Kristalle oder um eine Absorption in den Beimengungen (beim ZnS meist Eisen, Gelbfärbung) handelt. Für die Eigenabsorption sprechen die Beobachtungen an Diamanten: Man findet die lichtelektrische Leitfähigkeit in den Spektralgebieten (z. B. 300 $\mu\mu$) verkleinert, in denen der Diamant eine Absorption durch fremde Beimengungen aufweist[2]). Es galt zu entscheiden, ob die Lichtabsorption in Beimengungen auch bei den Zinksulfiden die lichtelektrische Leitfähigkeit vermindert und die Kurve ihrer spektralen Verteilung in ähnlicher Weise wie beim Diamanten entstellt.

Zu diesem Zwecke haben wir Santanderzinkblenden mit sehr verschiedenem Grade der Gelbfärbung untersucht. Die Tabelle gibt einen Auszug aus den Ergebnissen. Die in erster Linie wichtige spektrale Verteilung für die reinste, sehr seltene wasserklare Zinkblende können wir aus technischen Gründen noch nicht sicher angeben. Es stehen uns nur wenige kleine Splitter zur Verfügung.

Abhängigkeit der lichtelektrischen Empfindlichkeit vom Reinheitsgrade der Zinkblende.

Aussehen der Zinkblende	In 1 mm Schichtdicke noch durchlässig für die Hg-Linie $\mu\mu$	Bei einer Feldstärke von 7500 Volt/cm ist die für die Einheit auffallender Lichtenergie durchfließende Elektrizitätsmenge in Coulomb/cal	
		im Spektralgebiet 436—365 $\mu\mu$	im Spektralgebiet 313—254 $\mu\mu$
wasserklar	365	~ 1	~ 0,01
hellgelb	405	0,1	0,001
rötlichgelb	436	0,001	0,0001
braun	546	0,000 05	0,0001

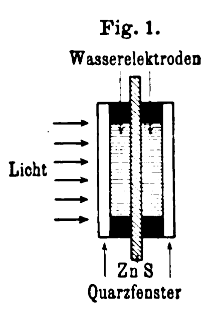
[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. 2, 361, 1920.
[2]) Ebenda 3, 123, 1920. Wir haben inzwischen die lichtelektrische Leitfähigkeit des Diamanten bis zu $\lambda = 185\,\mu\mu$ herunter verfolgt.

Sicher aber ist, daß in allen Spektralgebieten eine zunehmende Gelbfärbung eine Abnahme der lichtelektrischen Ströme bewirkt. Infolgedessen haben Messungen über die spektrale Verteilung eines gefärbten ZnS ohne Kenntnis der Absorptionsverteilung der Beimengungen nicht mehr Wert, als wenn man reines ZnS hinter einem Filterglase mit unbekannter Absorption untersuchen wollte.

Die Auffassung, daß die Eigenabsorption des Sulfidkristalles für seine lichtelektrische Leitfähigkeit maßgebend ist, wird vollends durch Messungen bestätigt, die Herr Rose[1]) jüngst am Zinnober gewonnen hat: Hier läßt sich für den ordentlichen wie für den außerordentlichen Strahl eine völlige Parallelität zwischen lichtelektrischer Leitfähigkeit und den die Brechungsindices bestimmenden Absorptionen nachweisen, auch für den Gang beider mit der Temperatur.

§ 2. Bei diesem engen Zusammenhang zwischen lichtelektrischer Leitfähigkeit und Absorptionsbande des Kristalles ist es sehr auffallend, daß sich die selektive Leitfähigkeit nicht durch das ganze Absorptionsgebiet hindurch verfolgen läßt, sondern an dessen langwelligem Ende als ziemlich schmales Maximum beobachtet wird. Die physikalische Bedeutung dieses Maximums ist noch nicht bekannt. Wir haben bisher das Licht senkrecht zu den elektrischen Feldlinien einfallen lassen und schon früher auf die Möglichkeit hingewiesen[2]), daß dieses Maximum erst durch sekundäre Einflüsse, nämlich durch eine sehr geringe Eindringungstiefe des Lichtes im eigentlichen Absorptionsgebiete vorgetäuscht wird. Etwa in der Art, wie das Pfund[3]) für den analogen Fall des Selens angenommen hat.

Fig. 1.



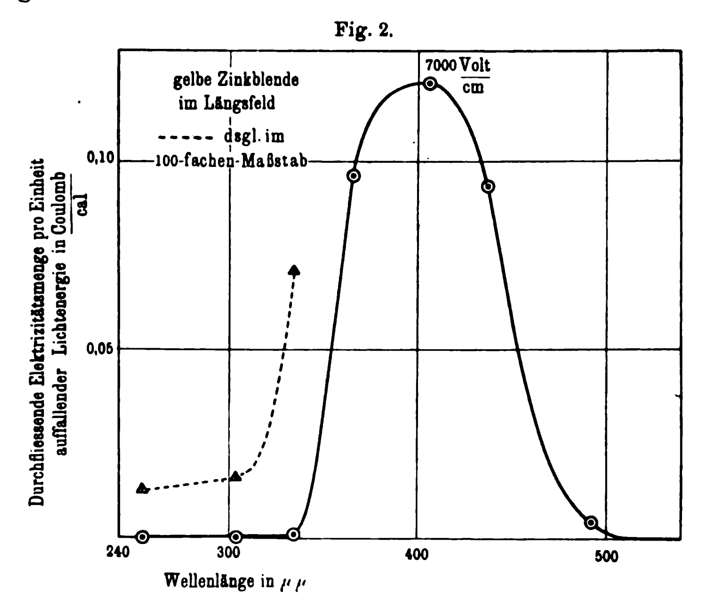
Zur Klärung dieser Frage haben wir die Versuche an ZnS in der Weise wiederholt, daß das erregende Licht parallel zu den elektrischen Feldlinien einfiel, und zwar durch Wasserkammern hindurch, die als Elektroden dienten (Fig. 1). Das Bild der spektralen Verteilung blieb bei dieser neuen Art der Beobachtung im wesentlichen ungeändert. Wir geben in Fig. 2 ein Beispiel für eine gelbe Zinkblendenplatte von 1 mm Dicke, und zwar vom gleichen Kristallstück, das der Fig. 3 bei Querbelichtung zugrunde liegt. Die Platte ließ bereits bei $\lambda = 365\,\mu\mu$ keine Spur des Lichtes mehr hindurch. Daß

[1]) Die Arbeit erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.
[2]) ZS. f. Phys. 2, 361, § 12, 1920.
[3]) A. H. Pfund, Phys. ZS. 10, 340, 1909.

trotzdem der lichtelektrische Strom bei dieser Wellenlänge ebenso hoch liegt, wie bei $\lambda = 405\,\mu\mu$, die noch die Kristalldicke durchstrahlt, spricht dafür, daß die Elektrizitätsbewegung, einmal ausgelöst, auch durch dunkle Kristallstücke fortschreitet. Im Gegensatz zu dieser Auffassung steht allerdings die geringe Wirksamkeit des kurzwelligen Ultravioletts im Längsfeld. Es ist nicht ausgeschlossen, daß diese überhaupt nur dem stets vorhandenen schwachen Fluoreszenzlicht zuzuschreiben ist.

Die allgemeine Übereinstimmung der Ergebnisse bei Längs- und Querbelichtung spricht dagegen, daß das Bild der spektralen Verteilung nur durch den sekundären Einfluß der durchstrahlten Schicht-

Fig. 2.

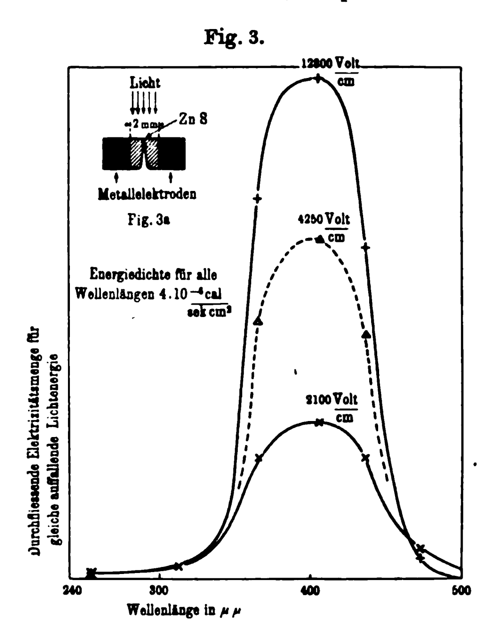


dicken vorgetäuscht wird. Doch ist es kein strenger Gegenbeweis: Offen bleibt z. B. die Möglichkeit sehr großer Elektronenverluste durch Wiedervereinigung in den dünnen Schichten mit hoher Elektronenkonzentration, eine Fehlerquelle, die man erst durch Erreichung von Sättigungsströmen ausschließen könnte.

§ 3. Bei diesen und vielen ähnlichen Versuchen an größeren einheitlichen ZnS-Kristallstücken fanden wir das selektive Maximum der lichtelektrischen Leitfähigkeit praktisch unabhängig von der Höhe der benutzten elektrischen Feldstärke. Das stand in einem sehr auffallenden Gegensatz zu unsern ersten Beobachtungen des selektiven Maximums, die wir für phosphoreszierendes hexagonales ZnS be-

schrieben hatten[1]). Dieser Widerspruch klärte sich leicht: Der Feldeinfluß ist dann vorhanden, wenn sich in der kristallinen Leitungsbahn Grenzflächen von kleinem Querschnitt befinden. Preßt man z. B. zwei gelbe ZnS-Stücke so zwischen die Elektroden (Fig. 3a), daß sich die beiden Kristallstücke nur in einer schmalen Fläche berühren, so erhält man die Messungen der Fig. 3. Die Ordinaten sind für die verschiedenen Feldstärken durch Division mit 1,6 bzw. 10,3 auf gleiche Werte für $\lambda = 254\,\mu\mu$ reduziert. — Man sieht deutlich, wie das Maximum mit wachsender Feldstärke mehr und mehr hervortritt. Fährt man in diesem Sinne fort, zerpulvert die Stücke und preßt das Pulver unter einem Quarzfenster zwischen zwei Elektroden, so findet man (Fig. 4) bei kleinem Felde das Maximum nur noch schwach angedeutet; mit wachsender Feldstärke tritt es wieder in großer Schärfe hervor. Auch hier sind die Messungen wieder auf gleiche Ordinaten bei $\lambda = 254\,\mu\mu$ reduziert, und zwar durch Division mit den Zahlen 1,4, 4,3, 7 und 11. Bei der Feldstärke von 5000 Volt/cm betrug der Strom im Maximum nur noch $2 \cdot 10^{-11}$ Amp. Daher reichte die Galvanometerempfindlichkeit nicht mehr für Messungen bei kleineren Feldstärken aus. Sie sind aber möglich, wenn man statt der natürlichen, mineralischen, regulären Zinkblende das viel reinere, synthetische, phosphoreszierende, hexagonale Zinksulfid benutzt. Dann geht der Einfluß der Berührungsflächen bei kleinen Feldstärken bis zum Verschwinden des Maximums. Die Leitfähigkeit steigt nach Art des normalen Photoeffektes kontinuierlich in Richtung kürzerer Wellen an, wie das gestrichelt als unterste Kurve in Fig. 4 eingezeichnet ist. Man vermag also die selektive lichtelektrische Leitfähigkeit durch geeignete Wahl der Versuchs-

Fig. 3.

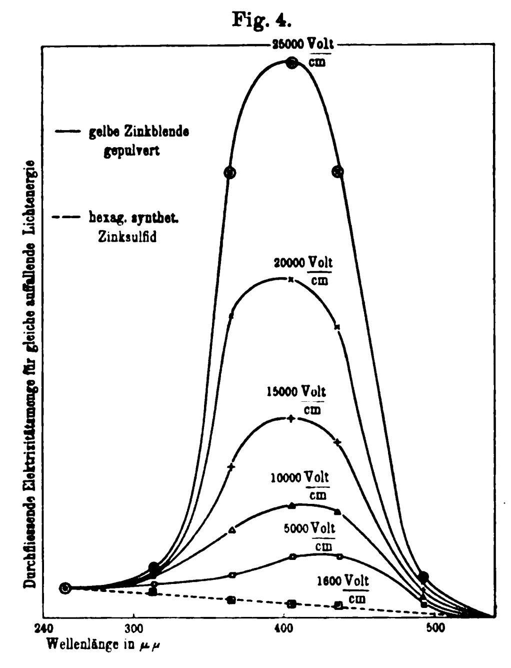


[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. 2, 181, 1920.

bedingungen, d. h. Verwendung der Kristalle in Pulverform, vollständig zu unterdrücken; doch kann man sie jederzeit durch den Kunstgriff hoher elektrischer Felder wieder nachweisen.

Der Einfluß des elektrischen Feldes auf die lichtelektrische Leitfähigkeit beruht demnach nicht auf einer Mitwirkung des Feldes bei der Abspaltung der Elektronen, sondern nur bei ihrer Weiterleitung durch Grenzflächen hindurch. Das selektive Maximum zeigt sich in massiven Kristallstücken auch bei kleinen Feldstärken [1]).

Fig. 4.



§ 4. Wie bisher beschränken wir uns auch hier auf die Wiedergabe der Tatsachen, ohne Rücksicht auf die Arbeitshypothese. Lichtelektrische Leitfähigkeit scheint in allen Kristallen aufzutreten, deren Brechungsindex vor der Absorptionskante $n = 2$ überschreitet. Der Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit ist verwickelt. Es überlagern sich mehrere Vorgänge in zeitlicher Folge. Der primäre Vorgang ist ein innerer lichtelektrischer Effekt, den wir neuerdings durch einen Kunstgriff getrennt für sich beobachten können: Eine Abspaltung der Elektronen, deren Zahl innerhalb weiter Grenzen der Lichtintensität streng proportional und von der angelegten Spannung unabhängig ist. Einzelheiten bringen wir demnächst.

Zusammenfassung.

1. Die lichtelektrische Leitfähigkeit der Sulfide von Zn und Hg wird durch die Lichtabsorption der Sulfide selbst hervorgerufen, hin-

---

[1]) Das ist uns früher bei unseren ersten Messungen an massiven Kristallstücken (ZS. f. Phys. 2, 361, 1920) entgangen. Die dortigen, § 4, Absatz 2 und § 5, bringen falsche Deutungen an sich richtiger Beobachtungen, wir werden sie in unserer nächsten Arbeit über den Mechanismus der lichtelektrischen Leitfähigkeit klarstellen.

gegen durch die Lichtabsorption geringer fremder Beimengungen ebenso wie beim Diamanten vermindert.

2. Für das Bild der spektralen Verteilung ist es ohne Belang, ob das erregende Licht parallel oder senkrecht zu den elektrischen Feldlinien einfällt.

3. Zum Nachweis der selektiven lichtelektrischen Leitfähigkeit braucht man nur dann hohe elektrische Felder, wenn man die Kristalle in Pulverform untersucht, da Berührungsflächen zwischen den einzelnen Kristallstücken die Maxima bei kleinen Feldstärken unterdrücken [1]).

Göttingen, Physik. Institut der Universität, Februar 1921.

---

[1]) Die benutzten Hilfsmittel verdanken wir größtenteils dem Kuratorium des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik und der Jagorstiftung in Berlin.

Anregung der Atome zur Lichtemission durch Elektronenstoß II.

Spektroskopische Studien an der Neon-Glimmlampe.

Von **R. Seeliger** und **G. Mierdel.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1921.)

Unter dem Namen Glimmlampe werden seit einiger Zeit von der Julius Pintsch A.-G. und von der Osram-Gesellschaft m. b. H. Lampen in den Handel gebracht, in welchen das negative Glimmlicht in einem Gemisch von Edelgasen als Lichtquelle dient[1]). Die neueste bipolare Form der Osram-Glimmlampe, unmittelbar zum Anschluß an die 220-Volt-Lichtleitung geeignet, ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Sie gibt ein angenehm rotes Licht und ist wegen ihres geringen Energieverbrauchs von nur wenigen Watt für verschiedene Spezialzwecke als Lichtquelle vorzüglich geeignet. Die Füllung besteht nach Angabe der herstellenden Firmen hauptsächlich aus Neon, enthält aber nach Ausweis unserer spektroskopischen Untersuchungen außerdem noch beträchtliche Mengen von Helium und Argon, sowie Spuren von Quecksilberdampf. Andere Gase als He, Ne, Ar und Hg konnten wir auf unseren Aufnahmen auch bei starker Überbelichtung der Edelgasspektren nicht auffinden. Diese Lampe bot uns nun erwünschte Gelegenheit, frühere Untersuchungen über die Intensitätsverteilung im Glimmsaum zu ergänzen. Hierüber und über eine interessante Beobachtung am Heliumspektrum soll im folgenden kurz berichtet werden.

Die Photogramme wurden teils mit einem lichtstarken Einprismen-Glasspektrographen, teils mit einem Plangitter aufgenommen; wo Abbildung einzelner Teile der Entladung auf den Spalt erforderlich war, benutzten wir einen Tessar von Zeiss. Als Platten verwendeten wir für die blauen Teile der Spektren Hauff-Ultrarapid, für die grünen und gelben orthochromatische Platten von Hauff und für die roten Teile Hauff-Platten, die mit Pinacyanol in bekannter Weise sensibilisiert waren. Damit konnten wir das ganze sichtbare Spektrum vom Beginn der Glasabsorption (etwa 3500 Å.-E.) bis hinauf zu etwa 7300 Å.-E. erfassen, wobei die einzelnen Teile stets durch Überlappung aneinandergeschlossen wurden. Die Expositionszeiten lagen bei den

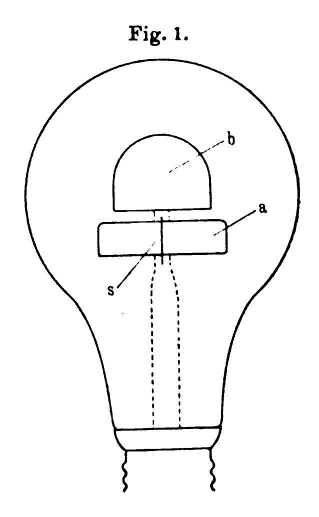
[1]) Vgl. O. Schaller, ZS. f. Elektrochem. **24**, 131, 1918, und die Prospekte der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung.



verschiedenen Aufnahmen zwischen etwa 1 und 14 Stunden. Ausgemessen und durchphotometriert wurden die Aufnahmen mit einem Hartmannschen Mikrophotometer.

Die Entladung hat in der Glimmlampe die Form einer dünnen leuchtenden Haut, welche die kathodische Elektrode bedeckt. Bei genauerer Betrachtung erkennt man den Kathodendunkelraum dicht an der Kathodenoberfläche, daran anschließend das negative Glimmlicht, das subjektiv in drei Teile zerfällt: Eine erste Schicht von der typisch roten Farbe der Neonsäule, einen ziegelroten Saum, und nach außen hin einen ganz schwachen Lichthof von bläulicher Farbe, der sich bis zu einigen Millimetern Entfernung von der Kathode erstreckt und allmählich in den Faradayschen Dunkelraum übergeht, welcher die ganze übrige Lampenglocke erfüllt.

Fig. 1.



1. Zunächst untersuchten wir die Verteilung der Intensitäten der einzelnen Linien vor der Kathode. Dazu wurde die Entladung abgebildet auf den Spalt des Spektrographen, und zwar so, daß dieser senkrecht zur Zeichenebene der Fig. 1 stand und die Spur des abgebildeten Schnittes durch die Entladung die mit *s* bezeichnete Lage hatte, wobei die Elektrode *a* Kathode, die Elektrode *b* Anode war; in dieser Weise war es möglich, die störende Krümmung der Kathodenoberfläche auszuschalten. Die bei dem Linienreichtum, namentlich des Ar- und Ne-Spektrums, recht mühsame Identifizierung der Linien und die langwierige Arbeit am Mikrophotometer — im ganzen wurden etwa 70 Linien untersucht — hat Hr. Schramm in dankenswerter Weise unter unserer Leitung durchgeführt.

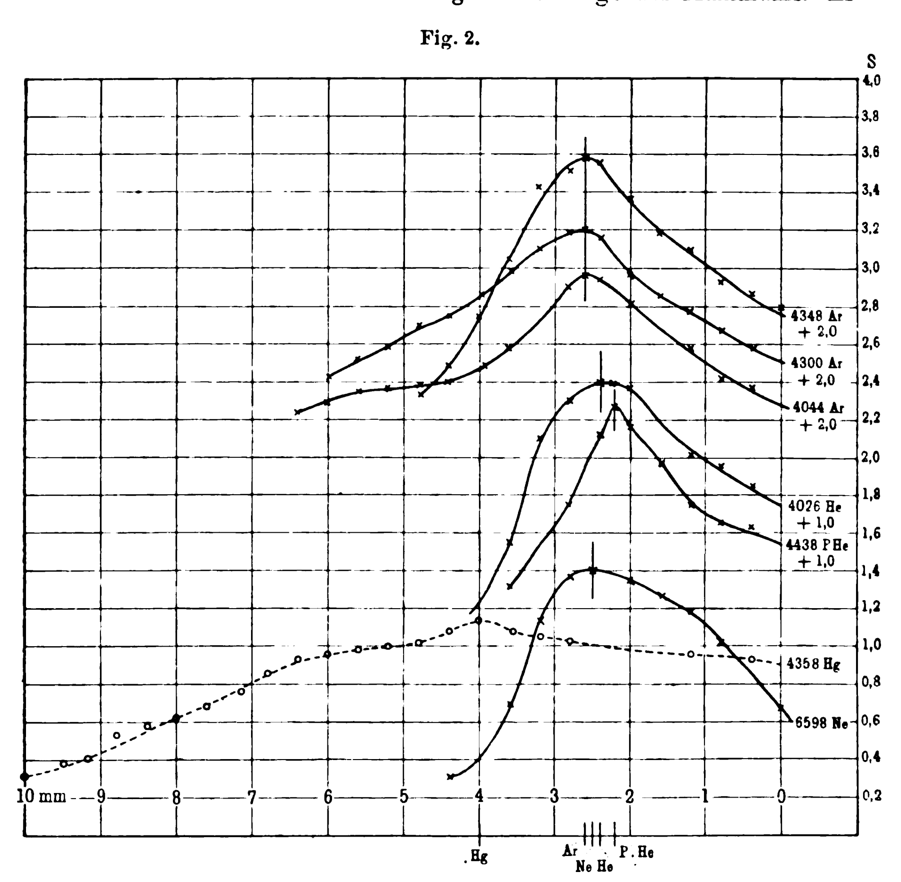
Die Resultate sind in Fig. 2 an einigen Beispielen gezeichnet. Ordinate ist die Schwärzung, Abszisse die Entfernung in Millimetern von der Kathodenoberfläche. Für jede Gruppe von zusammengehörenden Linien sind jeweils nur typische Beispiele gegeben, um die Übersicht nicht zu verwirren; außerdem sind die Kurven zum Teil um die jeweils angegebenen Beträge nach oben verschoben. Man erkennt sofort, daß die Linien der einzelnen Elemente an verschiedenen Stellen der Entladung ihr Maximum erreichen, und zwar in der Reihenfolge PHe, He, Ne, Ar, Hg, wie dies auch die folgende Tabelle

zeigt, die in Millimetern den Abstand des Maximums von der Kathodenoberfläche angibt.

PHe	He	Ne	Ar	Hg
2,2	2,4	2,5	2,6	4,0

Zwischen den einzelnen Heliumserien (untersucht wurden von PHe und He jeweils HS, 1NS und 2NS) und ebenso zwischen den sogenannten blauen und roten Argonlinien zeigten sich keine mit Sicherheit erkennbaren Unterschiede bezüglich der Lage des Maximums. Es

Fig. 2.



machen sich hier stets Plattenfehler störend bemerkbar und verhindern sichere Schlüsse. Bemerkenswert ist, daß die Quecksilberlinien besonders lang sind, da sich dadurch die Entstehung des eingangs genannten bläulichen Lichthofs erklärt. Derselbe enthält, wie wir dies auch durch besondere langfristige Aufnahmen feststellten, nur die Quecksilberlinien, und zwar in der Hauptsache die Linien

4358 und 4047. Bezüglich der Linie 4047 ist zu bemerken, daß sie sich in Fig. 2 überlagert mit Ar 4044, wie dies deutlich zu sehen ist. Der erwähnte ziegelrote Saum rührt her von einigen roten Argonlinien, die etwas länger sind als die Neonlinien und insbesondere als die Heliumlinien, welch letztere besonders scharf abgeschnitten mit der ersten Schicht enden. Endlich ist noch zu erwähnen, daß wir eine Linie auffanden, deren Maximum erst jenseits 4 mm Entfernung von der Kathodenoberfläche liegt. Wir stellten ihre Wellenlänge zu etwa 4310 Å.-E. fest, konnten sie aber trotz langer Bemühung in kein bekanntes Spektrum einreihen. Nun besitzt zwar nach Stark Ar^{+++} bei 4310 eine Linie, die wir aber nicht für die von uns beobachtete halten können. Denn abgesehen davon, daß nach einer früheren Untersuchung die dreiwertigen Argonlinien ihr Maximum gerade in sehr kleiner Entfernung von der Kathode erreichen, konnten wir keine der übrigen dreiwertigen Linien auf unseren Aufnahmen entdecken.

Über die Resonanzpotentiale der Edelgaslinien liegen unseres Wissens noch keine Daten vor, die einen vollständigen Vergleich mit unseren Ergebnissen und eine Prüfung der früher aufgestellten Glimmsaumregel ermöglichten. Bestätigt werden frühere Ergebnisse[1]) bezüglich des Verhaltens von He und PHe, von Ar-Blau und Ar-Rot, sowie von Hg insofern, als wir auch jetzt die Maxima von PHe vor denen von He und beide vor denen von Hg finden, und ebenso darin, daß kein Unterschied zwischen den blauen und roten Linien des Argons zu bestehen scheint. Zieht man in Ermangelung der Resonanzpotentiale die Ionisierungsspannungen[2]) heran, so findet man, daß der Abstand der Maxima von der Kathode mit abnehmender Ionisierungsspannung steigt:

Ar 12 Volt	Ne 16 Volt	He 20,5 Volt
2,6 mm	2,5 mm	2,4 mm 2,2 "

Wir sehen darin bereits eine weitere Bestätigung der genannten Glimmsaumregel nun auch für die Gruppe der Edelgase.

2. Anschließend wollen wir auf eine, wie uns scheint, recht interessante Beobachtung hinweisen, die wir im Verlauf dieser Untersuchung machen konnten. Sowohl auf allen unseren Spektrogrammen wie auch bei subjektiver Beobachtung mit einem aus einem Spektrograph improvisierten Photometer bemerkten wir, daß in der Glimm-

[1]) R. Seeliger und E. Pommerrenig, Ann. d. Phys. **59**, 589, 1919; R. Seeliger, ZS. f. Phys. **2**, 405, 1920; vgl. auch eine in den Annalen erscheinende Arbeit von R. Seeliger und D. Thaer über den Glimmsaum in Metalldämpfen.

[2]) J. Franck und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34, 929, 1913.

lampe die Heliumlinie 5876 (die das dritte Glied der ersten Nebenserie ist) auffallend schwach emittiert wird. Während in der positiven Säule einer mit Helium gefüllten Entladungsröhre die Intensität mit abnehmender Gliednummer in der Serie abnimmt, ganz in Übereinstimmung mit der Vorstellung der Quantentheorie, ist in der Glimmlampe die Intensität der genannten Linie wesentlich kleiner als die der höheren Serienglieder. Stellt man photometrisch etwa ein auf gleiche Intensität der Linie 4471 (4. Glied der 1 NS) in der positiven Säule und in der Glimmlampe, so ist die Linie 5871 in der Glimmlampe wesentlich schwächer als in der positiven Säule. Quantitativ zeigt dies die folgende kleine Tabelle; wir photographierten auf derselben Platte das He-Spektrum der Säule und der Glimmlampe und wählten die Belichtungszeiten so, daß He 4471 ungefähr dieselbe Schwärzung hatte:

	4471	5876
Schwärzung in der positiven Säule . .	1,71	1,81
Schwärzung in der Glimmlampe . . .	1,70	0,85

Ähnlich scheinen die Dinge auch für andere Serien und Serienglieder zu liegen, wenn sie auch hier nicht so auffallend und insbesondere bei der subjektiven Beobachtung erkennbar waren. Wir werden darauf nach Beschaffenheit der zur eingehenderen Untersuchung notwendigen Hilfsmittel zurückkommen, und wollen als ein Beispiel nur noch die folgenden Schwärzungswerte geben:

	PHe 4388 1 NS 5	PHe 4922 1 NS 4
Schwärzung in der positiven Säule . .	0,70	1,75
Schwärzung in der Glimmlampe . . .	0,70	0,62

Es sind diese Beispiele deshalb bemerkenswert, weil sie uns in besonders deutlicher Weise zu zeigen scheinen, wie vorsichtig man in der Verwertung aller Intensitätsbeobachtungen zu weitgehenden theoretischen Schlüssen sein muß. Es sind eben neben dem Druck, dem die Quantentheorie hier eine wichtige und bisher überragende Rolle zuschreibt, auch die übrigen Entladungsbedingungen für die Intensitätsverhältnisse innerhalb einer Serie von Bedeutung, wie dies übrigens neuerdings von verschiedenen Seiten erkannt, und speziell für den Einfluß der Elektronengeschwindigkeit durch die Einführung der Anregungsfunktion verständlich geworden ist. Wir halten des-

halb auch z. B. das Ergebnis einer Untersuchung von Holtsmark[1]) nicht für richtig, der im Bereich von 20 bis 1700 Volt das Intensitätsverhältnis von H_β zu H_γ unabhängig von der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen fand. Ein Blick auf die Anregungsfunktionen dieser beiden Linien[2]) zeigt — unabhängig davon, ob nun die angegebenen Potentialwerte quantitativ richtig sind oder nicht[3]) —, daß das genannte Intensitätsverhältnis von der Geschwindigkeit abhängen muß. Daß auch bei den hier mitgeteilten Beispielen der Geschwindigkeit die wesentliche Rolle zukommt, möchten wir nach einigen orientierten Versuchen an der positiven Säule eines Edelgasgemisches gleicher Zusammensetzung wie das in der Glimmlampe verwendete für wahrscheinlich halten und dafür auch anführen, daß der Intensitätsverlauf der einzelnen Heliumlinien im Glimmsaum der Lampe von Linie zu Linie recht verschieden ist und das Intensitätsverhältnis je zweier in verschiedenen Abständen von der Kathode verschiedene Werte annehmen kann. Als ein Beispiel dafür sei das folgende herausgegriffen, weil hier die Schwärzungskurven sich in einigen unserer Aufnahmen direkt überschneiden, also auch ohne die Benutzung eines speziellen Schwärzungsgesetzes den Schluß zu ziehen erlauben, daß das Intensitätsverhältnis sich ändert. Die folgenden Zahlen geben die Schwärzung der beiden Linien an zwei Stellen vor der Kathode in dem angegebenen Abstand von dieser.

Abstand von der Kathode in Millimetern	He 4471 1 NS 4	He 4026 1 NS 5
1,25 mm	1,64	1,16
2,50 mm	1,75	1,08

Die Mittel zu dieser Untersuchung verdanken wir zum Teil der Jagorstiftung und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik; auch Herrn Dr. Skaupy und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung sind wir für mancherlei Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Greifswald, März 1921.

---

[1]) J. Holtsmark, Phys. ZS. **15**, 605, 1914; Ann. d. Phys. **55**, 245, 1918. Holtsmark läßt allerdings einen Fehler von 20 Proz. bei seinen Messungen zu.

[2]) R. Seeliger und G. Mierdel, ZS. f. Phys. **1**, 355, 1920.

[3]) Zur Vermeidung einer irrtümlichen Bewertung dieser Messungen sei bemerkt, daß wir selbst die Absolutwerte der Potentiale keineswegs für quantitativ richtig halten und eben damit beschäftigt sind, durch Festlegung der Geschwindigkeit in einem transversalen Magnetfelde zu zuverlässigen Angaben zu gelangen. Alle qualitativen Schlüsse aber, wie z. B. der obenstehende, werden von der quantitativen Richtigkeit der Potentialwerte nicht berührt.

Kristallbildung durch gerichtete Dampfmoleküle.

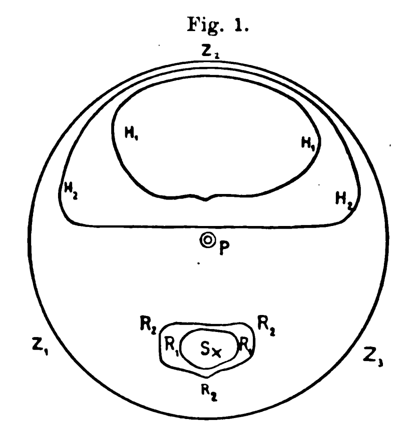
Von **R. Groß** und **M. Volmer.**

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 26. März 1921.)

Vor kurzem hat der eine von uns eine Kristallbildung aus gerichtetem Dampfstrahl im hohen Vakuum beschrieben [1]). Inzwischen ist die Erscheinung von uns genauer untersucht worden, wodurch die experimentellen Befunde soweit sicher und klar gestellt wurden, daß man daraus bereits einen wichtigen Schluß über den Vorgang des Kristallwachstums überhaupt ziehen darf. Zunächst sollen hier die für die Deutung wesentlichen experimentellen Einzelheiten beschrieben werden.

Die in der vorbeschriebenen Anordnung hergestellten Metallbeschläge wurden erhalten bei einer Temperatur des Verdampfungs-

Fig. 1.



raumes von etwa 300° bis 350° ($p \sim 0{,}1$ bis 0,3 mm) und einer Temperatur der Auffangfläche von 100° bis 25° ($p < 10^{-5}$ mm). Die Versuchsdauer betrug vier bis sechs Stunden.

Die mit Metall belegten Flächen erscheinen mattgrau (bei Zink nahezu schwarz wie Ruß); in einer bestimmten Orientierung zeigen sie jedoch einen hellglänzenden metallischen Reflex. Bereits die oberflächliche Betrachtung ließ eine Beziehung zur Einfallsrichtung der Moleküle vermuten. Die Lage des Reflexes wurde am zweikreisigen

[1]) ZS. f. Phys. 5, 31—34, 1921. Bei der Abfassung jener Mitteilung war übersehen worden, daß eine ähnliche Idee, wie dort eingangs ausgesprochen, bereits von Knudsen, Ann. d. Phys. 52, 105, 1917, experimentell geprüft wurde, und zwar mit negativem Erfolg.

Goniometer gemessen und ist in Fig. 1 in stereographischer Projektion durch die Lagen entsprechender Spiegelebenen wiedergegeben.

Der Kreis $Z_1 Z_2 Z_3$ entspricht der Ebene der Glasplatte, ihr Pol ist P. Die Einfallsrichtung des Strahles ist S. Innerhalb der Kurve R_2 liegen die Lote der reflektierenden Ebenenelemente, und zwar begrenzt R_1 das Gebiet der stärksten Reflexion, welches dann nach R_2 hin bis zur gleichmäßigen Dunkelheit abklingt. Es gruppieren sich also die Lote reflektierender Ebenenelemente in einem engen Bereich um die Richtung S des einfallenden Strahles. Das auffallende Resultat wurde bei veränderter Neigung der Unterlage vom streifenden bis senkrechten Einfall geprüft, wobei sich die gegenseitige Lage von R und S als invariabel erwies. Fig. 1 zeigt noch ein weiteres Reflexgebiet innerhalb der Kurve H_1. Dieser Reflex ist immer erheblich schwächer

Fig. 2.

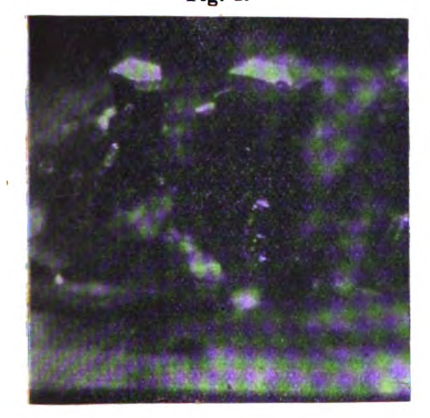
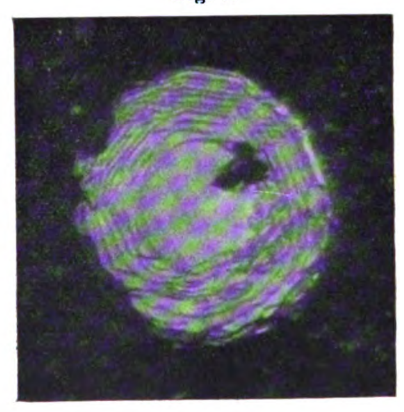


Fig. 3.



und erscheint meist nur bei dünnen Beschlägen. Mit wachsender Dicke des Beschlags nimmt seine Intensität meist mehr und mehr ab, wobei sein Gebiet sich immer weiter ausbreitet, z. B. bis H_2, später ist er meist ganz verschwunden.

Zur weiteren Klärung wurde das Präparat mikroskopisch untersucht. Fig. 2 und 3 geben das mikroskopische Bild in etwa 300facher Vergrößerung, wobei die Beleuchtung so gewählt wurde, daß die für den Reflex verantwortlichen Flächen hell erschienen. Die Bilder entsprechen den beiden extremen Fällen, nämlich nahezu streifender (Fig. 2) und senkrechter Inzidenz (Fig. 3).

Das schon in der vorläufigen Mitteilung angegebene Resultat, daß der Kristall dem ankommenden Molekülstrahl stets die Basisfläche zukehrt, hat sich durch Häufung der Beobachtungen als sicher erwiesen.

Der Kristallhabitus ist von der Stellung der Unterlage zu der Richtung des Molekülstrahles abhängig, und zwar erscheinen bei streifender Inzidenz Säulen, deren Höhe das Vielfache der Basisfläche ist (Fig. 2), bei senkrechter Inzidenz ist die Höhe der Kristalle etwa gleich der Breite der Basis (Fig. 3). Von Cadmium sind bereits Kristalle beschrieben mit Basis, hexagonalem Prisma und mehreren hexagonalen Bipyramiden [1]).

Durch diese Untersuchung ist also bewiesen, daß bei der Verdichtung des gerichteten Dampfstrahles ein kristalliner Beschlag erhalten wurde, dessen Individuen mit engem Streubereich gesetzmäßig orientiert sind.

Die Kristalle erheben sich auf einer Unterlage frei in dem Raume. Sie können also nicht durch nachträgliche Orientierung der kondensierten Molekeln entstanden sein, sondern müssen aus dem Gasraum direkt abgeschieden sein. Die Orientierung der Kristalle zum Dampfstrahl ist ebenfalls nur so möglich. Eine solche Kristallbildung ist nur zu verstehen, wenn an verschiedenen Punkten des Belags ein erheblich verschiedenes Reflexionsvermögen für die einfallenden Molekeln herrscht. Nach Knudsen [2]) sollte aber die Reflexion an dem Metallbelag verschwindend klein sein. Allerdings hat auch er eine Reflexion von 10 Proz. an Quecksilber bei — 60° bemerkt, doch glaubt er, sie auf unbedecktes Glas und Verunreinigung der Hg-Oberfläche zurückführen zu müssen, da sogar eine Quecksilberoberfläche von + 15° kein Reflexionsvermögen zeigt und andererseits bei — 120° ebenfalls praktisch alles haften bleibt. Deshalb glaubt Knudsen, daß seine abweichende Beobachtung bei — 60° auf Versuchsfehlern beruht. Nach unseren Versuchen, bei denen die von Knudsen vermuteten Fehlerquellen vermieden waren, erweist sich sein Beobachtungsresultat als reell. Der Absorptionsindex des festen Körpers α, d. h. das Verhältnis der beim ersten Aufprall haftenden Molekeln zur Zahl der ankommenden, ist bei höheren Temperaturen nicht gleich 1 wie der der Flüssigkeit. Er hat zweimal praktisch den Wert 1, nämlich einmal an der flüssigen Oberfläche und zweitens bei einer für das Material charakteristischen ziemlich tiefen Temperatur.

Nach unseren Versuchen entstehen bei der Absorption der Molekeln Kristalle. Da der Dampfdruck der Kristalle bei der angewandten Temperatur zu vernachlässigen ist, so können Dampfdruckunterschiede der verschiedenen Ebenen keinen Einfluß haben, und es

---

1) Groth, Chemische Kristallographie **1**, 10, 1906.

2) Knudsen, Ann. d. Phys. **47**, 697, 1915; **50**, 472, 1916; dazu auch Bennewitz, ebenda **59**, 193, 1919.



kann für ihr Wachstum nur noch eine Größe maßgebend sein, und zwar die Größe α. Die Kristalle sind wesensgleich mit den aus Lösung oder Schmelze erhaltenen. Deshalb dürfen wir folgern, daß in allen Fällen die verschiedenen α-Werte die für jedes Kristallwachstum maßgebenden Größen sind. Die Dampfdruckdifferenzen der verschiedenen Netzebenen, die bisher vorwiegend für das Kristallwachstum verantwortlich gemacht werden, sind demgegenüber Größen, deren Einfluß unseres Erachtens praktisch unmerklich ist [1]).

Zur Frage, warum die Kristalle orientiert sind, läßt sich zurzeit folgendes sagen. Es bestehen im Prinzip zwei Möglichkeiten: 1. daß nur Keime von dieser Orientierung entstehen, 2. daß von beliebig orientierten Keimen nur solche wachsen, die eine bestimmte Lage zum Strahl haben. Die erste Annahme entbehrt jeder Stütze, denn tatsächlich sind die geordneten größeren Kristallindividuen umgeben von mikrokristallinem untergeordnetem Material. Über dieses erheben sich die geordneten Kristalle, zu deren Aufbau die zuströmenden Molekeln in erster Linie verbraucht worden sind. Daraus folgt, daß es sich um ein Wachstumsphänomen handelt. Die Erklärung ist dann gegeben, wenn man zeigen kann, daß die Wachstumsgeschwindigkeit für die so orientierten Kristalle bei den vorliegenden besonderen Bedingungen groß gegenüber jeder anderen Lage ist. Durch geeignete Annahmen über die Reflexion an den verschiedenen Netzebenen ließe sich die Bedingung finden. Wir ziehen es jedoch vor, die Erörterung hier zu verschieben, bis durch weitere Experimente die α-Werte für einige Netzebenen in ihrer Abhängigkeit von allen in Betracht kommenden Faktoren, z. B. Geschwindigkeit, Einfallsrichtung, Dichte usw. festgelegt sind.

Mineralogisches und Physikalisch-chemisches Laboratorium
der Hamburgischen Universität.

---

[1]) Vgl. hierzu auch J. P. P. Valeton, Verh. d. sächs. Ges. d. Wiss. 1915, S. 1.

Ultrarote Absorptionsspektren fester Substanzen in dünnen Schichten.

Von **O. Reinkober.**

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 19. März 1921.)

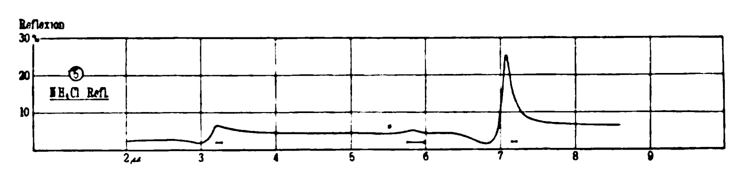
Zur Untersuchung der Spektren molekularer Eigenschwingungen fester Substanzen kann man die Reflexions- oder die Absorptionsmethode anwenden. Erstere hat den Nachteil, daß bei vielen Substanzen die reflektierte Intensität nur geringe Bruchteile der einfallenden aufweist, so daß man gezwungen ist, mit kleiner Dispersion zu arbeiten, wodurch leicht Einzelheiten des Spektrums übersehen werden können. Außerdem ist das Arbeiten mit sehr kleinen Ausschlägen des Meßinstruments mühsam und zeitraubend. Ferner ist man auf gute Spiegelflächen angewiesen, die häufig nur schwer zu erlangen sind und außerdem während einer Messungsreihe keinen Veränderungen unterworfen sein dürfen, wie sie leicht z. B. durch hygroskopische Eigenschaften der Substanz oder durch Temperaturänderungen, seien es beabsichtigte oder unbeabsichtigte, eintreten können. Die ganze Versuchsanordnung ist überdies bei der Reflexionsmethode komplizierter und verlangt in einzelnen Teilen genaueres Justieren als bei der Absorptionsmethode. Die Anwendung letzterer, die im allgemeinen ein bequemeres Arbeiten gestattet, scheitert in vielen Fällen daran, daß die Substanzen in der gewöhnlich zur Verwendung kommenden Schichtdicke zu wenig durchlässig sind. Diesen Nachteil kann man nun mit Erfolg dadurch vermeiden, daß man die Substanz nicht als Scheibe von mehr oder weniger geringer Dicke in den Strahlengang bringt, sondern sie in genügend dünner Schicht auf einer ebenen Platte aus einem für den in Frage kommenden Spektralbereich durchlässigen Material, wie z. B. Quarz, Flußspat, Steinsalz usw., niederschlägt, was leicht dadurch zu erreichen ist, daß man die Platte in einige Entfernung über die sublimierende oder verdampfende Substanz bringt. Auch kann man diese als verdünnte Lösung in dünner Schicht auf die Trägerplatte bringen und durch vorsichtiges Erwärmen langsam verdampfen. Wenn man in beiden Fällen besonders auf langsames Verdampfen bzw. Sublimieren achtet und bei dem ersten Verfahren die Temperatur der Trägerplatte nicht zu niedrig hält, läßt sich ohne Schwierigkeit ein zusammenhängender Belag von beliebig geringer Dicke auf der Trägerplatte erzielen. Einige orientierende Versuche geben ohne große Mühe Aufschluß über die geeignete Dicke der absorbierenden Schicht. Die Dicke wird im allgemeinen nur angenähert

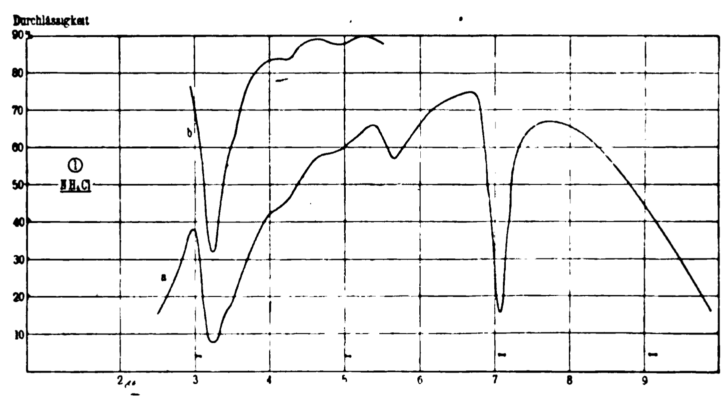


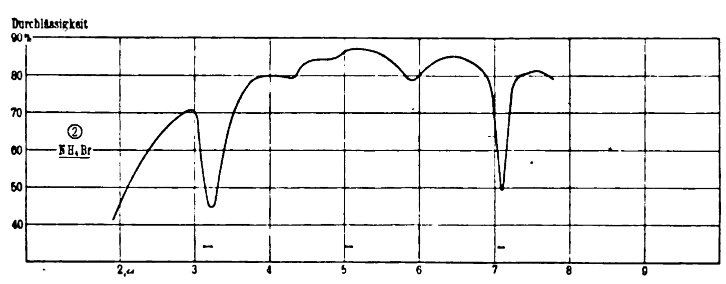
und, da sie meist nicht ganz gleichmäßig ausfällt, nur als Mittelwert zu bestimmen sein (z. B. durch Wägung), ein Nachteil, der, wenn es nur auf die Feststellung der Lage und relativen Intensitäten der einzelnen Linien desselben Spektrums ankommt, weniger ins Gewicht fällt. Übrigens lassen sich die Schichtdicken bei verschiedenen Substanzen so weit angenähert gleich herstellen, daß man wenigstens ein angenähertes Bild von dem Verhältnis der Intensitäten verschiedener Spektren erhält. — Hygroskopische Substanzen, bei denen sich die Reflexionsmethode nur mit großen Einschränkungen und experimentellen Schwierigkeiten anwenden läßt, kann man dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit dadurch entziehen, daß man die auf der Trägerplatte niedergeschlagene Schicht mit einer zweiten Platte bedeckt und die Fugen verkittet. Der bei Verwendung von zwei Platten mit engem Zwischenraum mögliche Einfluß von Interferenzen läßt sich dadurch eliminieren, daß man mehrere Versuche mit etwas verschiedenen Schichtdicken macht oder den Abstand der beiden inneren Plattenflächen durch Einlagen von bekannter Dicke auf einen bekannten Wert bringt. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen waren die Schichtdicken so gering, daß keine störenden Interferenzen auftraten. — Bei der Untersuchung des Temperatureinflusses auf molekulare Eigenschwingungen machen sich bei Verwendung der Reflexionsmethode in manchen Fällen Deformationen der Spiegelfläche oder kleine Veränderungen ihrer Lage als Folge hoher Temperaturunterschiede störend bemerkbar, Schwierigkeiten und Fehlerquellen, die bei Anwendung der Absorptionsmethode in der beschriebenen Form ohne weiteres fortfallen.

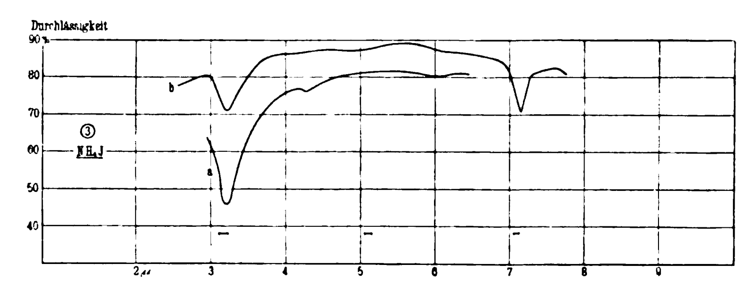
Den Vorzug der Untersuchung der Absorption sehr dünner Schichten gegenüber der Reflexionsmethode zeigen die Kurven 1 bis 4 der Figur, welche die Durchlässigkeit der auf Flußspat niedergeschlagenen Ammoniumhalogenide zusammen mit der Träger- und Deckplatte bzw. der Trägerplatte allein in Prozenten der auffallenden Strahlung als Funktion der Wellenlänge darstellen. Die Messungen konnten bis zum Beginn des Absorptionsgebietes der Trägerplatte aus Flußspat ausgedehnt werden. W. W. Coblentz[1]) findet für eine 0,6 mm starke Schicht von NH_4Cl schon bei etwa $3\,\mu$ vollständige Undurchlässigkeit. Die benutzten relativen Spaltbreiten sind unter den Kurven durch Striche angedeutet. Die beobachteten Punkte liegen in Abständen von höchstens $0{,}1\,\mu$, an den Stellen der Minima noch enger; die Kurven sind

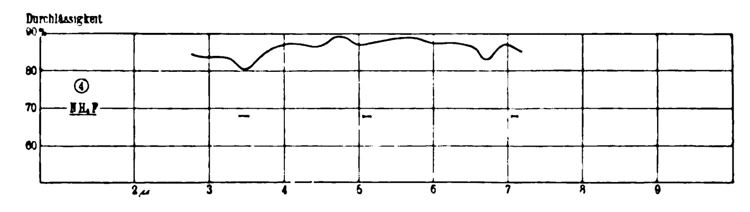
[1]) W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra. Part. III, S. 59. Washington 1906.


Reflexion
30%
20
10
⑤
NH4Cl Refl.
2μ
3
4
5
6
7
8
9


Durchlässigkeit
90%
80
70
60
50
40
30
20
10
b
a
①
NH4Cl
2μ
3
4
5
6
7
8
9


Durchlässigkeit
90%
80
70
60
50
40
②
NH4Br
2μ
3
4
5
6
7
8
9


Durchlässigkeit
90%
80
70
60
50
40
b
a
③
NH4J
2μ
3
4
5
6
7
8
9


Durchlässigkeit
90%
80
70
60
④
NH4F
2μ
3
4
5
6
7
8
9

fast durchweg zweimal in guter Übereinstimmung aufgenommen. — Die Kurve 5 der Figur zeigt zum Vergleich im gleichen Maßstab das Reflexionsspektrum einer aus zusammengepreßtem Pulver hergestellten NH_4Cl-Platte, wie es in einer früheren Untersuchung[1]) als ausgeprägtestes der Reflexionsspektren der vier Halogenide gefunden wurde. Außer den Hauptbanden, die schon bei den Reflexionsmessungen gefunden wurden, erscheinen in den Absorptionsspektren mehrere neue schwächere Banden. Die Wellenlängen sind in der Tabelle zusammengestellt, die zum Vergleich auch die nach der

Wellenlängen der Eigenschwingungen in μ.

NH_4F	3,5	—	4,5	5,0	6,0?	6,69	Absorption
NH_4Cl	3,24	3,5	4,25	4,95	5,66	7,07	
NH_4Br	3,22	—	4,3	4,9	5,9	7,10	
NH_4J	3,22	—	4,27	5,0?	6,0?	7,15	
NH_4F	—	—	—	—	—	6,69	Reflexion
NH_4Cl	3,20	—	—	—	5,85	7,07	
NH_4Br	3,20	—	—	—	5,9	7,11	
NH_4J	3,2	—	—	—	—	7,18	

Reflexionsmethode früher gefundenen Werte enthält. Die Hauptschwingung bei etwa 7 μ zeigt innerhalb der Meßgenauigkeit dieselbe Wellenlänge für die Maxima der Reflexion und der Absorption; auch bei letzterer wird das Wachsen der Wellenlänge mit steigendem Atomgewicht des Halogens beobachtet. Die Wellenlänge der Schwingung bei etwa 3 μ läßt sich nach der Absorptionsmethode mit bedeutend größerer Genauigkeit feststellen als an reflektierter Strahlung. Eine Abweichung von dem den übrigen Salzen gemeinsamen Werte zeigt nur das Fluorid, bei dem auch der langwelligere Streifen einen von dem der anderen Salze um einen größeren Betrag abweichenden Wert besitzt. Zwischen diesen beiden Hauptschwingungen sind mehrere Stellen schwächerer selektiver Reflexion zu beobachten, von denen in den früher untersuchten Reflexionsspektren nur die Schwingungen bei 5,85 μ von NH_4Cl und bei 5,9 μ von NH_4Br sich als ganz schwache Erhebungen der Kurve bemerkbar machen. Beide treten im Absorptionsspektrum in so erhöhter Deutlichkeit auf, daß hier eine genauere Wellenlängenbestimmung möglich wird. Auffallend ist, daß beim Bromid die Wellenlängen für Absorption und Reflexion dieselben sind (5,90 μ bzw. 5,9 μ), wogegen beim Chlorid eine Differenz

[1]) O. Reinkober, ZS. f. Phys. 3, 4, 1920.

von 0,2 μ vorhanden ist, die nicht durch Ungenauigkeit in dem Verlauf der Reflexionskurve zu erklären ist. Die bei dem Jodid und Fluorid als fraglich bezeichnete Schwingung bei 6,0 μ findet sich in der Durchlässigkeitskurve nur so schwach angedeutet, daß sie noch nicht als sicher nachgewiesen gelten kann. Die beiden neuen schwächeren Schwingungen zwischen 4 und 5 μ sind allen vier Substanzen gemeinsam. Nur die in der Tabelle als fraglich bezeichnete des Jodids mit der Wellenlänge 5,0 μ kann nicht als sicher nachgewiesen gelten. Bei der kurzwelligeren von beiden zeigt wieder das Fluorid als einziges eine größere Abweichung von dem den anderen Substanzen gemeinsamen Werte. Das Durchlässigkeitsminimum bei 3,5 μ wurde nur beim Chlorid beobachtet. Auch jenseits des langwelligsten Minimums scheint bei einzelnen Kurven eine weitere Eigenschwingung angedeutet zu sein. Ob die noch fehlenden Wellenlängen sich durch Erhöhung der Meßgenauigkeit und geeignetere Auswahl der Schichtdicken werden nachweisen lassen, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Die Salze wurden sämtlich zwischen zwei Flußspatplatten von 5 mm Dicke untersucht, nur von dem am wenigsten hygroskopischen NH_4Cl wurden außerdem Kurven aufgenommen, während es sich frei auf der Oberfläche der Tragplatte befand (Kurve 1 b). Unterschiede in den Wellenlängen ergaben sich nicht. Die Dicke der Schicht wurde für NH_4Cl durch Wägung festzustellen versucht, was aber in Anbetracht der geringen Masse des Niederschlages nur eine Annäherung erlaubte. Unter der allerdings unsicheren Voraussetzung, daß der Niederschlag dieselbe Dichte habe wie die kristallisierte Substanz, betrug sie 1 bis 2 μ (Kurve 1 a). Die Schichtdicke für Kurve 1 b war, im sichtbaren durchscheinenden Licht beurteilt, geringer. Beim Jodid ist ebenfalls die Schichtdicke für Kurve 3 a größer als für 3 b. Das Bromid wurde nur in einer Schichtdicke untersucht, die etwa der für die Kurven b der anderen Salze gleichkam. Vom Fluorid wurde nur eine als schwacher Hauch auf der Flußspatplatte sichtbare Menge verwendet, da größere Schichtdicken sich bald als stark absorbierend erwiesen. — Die Deutlichkeit, mit der sich bei Verwendung der sehr dünnen Schichten die Eigenfrequenzen gegenüber der normalen Durchlässigkeit der benachbarten Spektralbezirke bemerkbar machen, variiert lebhaft mit der Dicke der absorbierenden Schicht und hat anscheinend bei einem mittleren Werte derselben ein Optimum. Bei diesem zeigt sich in den Spektralgebieten außerhalb der selektiven Frequenzen unter Berücksichtigung der Reflexion an den Flußspatplatten fast völlige Durchlässigkeit der dünnen Salzschicht. Wenn auch die Kurven in bezug auf das Verhältnis der selektiven Intensitäten der verschiedenen



Spektren nur eine Annäherung geben, so kann man ihnen doch entnehmen, daß die Deutlichkeit der Spektren in der Reihenfolge Cl, Br, J, F abnimmt, eine Erscheinung, die, wenn auch nicht so ins Auge fallend, schon früher an den Reflexionsspektren beobachtet wurde. Bemerkt sei übrigens, daß der gleichmäßige Verlauf der Durchlässigkeit der verwendeten Flußspatplatten besonders kontrolliert wurde.

Die vorstehende Mitteilung hat in erster Linie den Zweck, auf die experimentellen Vorteile der ultraroten Spektraluntersuchung fester Körper in extrem dünnen Schichten hinzuweisen. Vom spektralen Standpunkte aus erfordern die Messungen noch Ergänzungen, die jedoch augenblicklich nicht ausgeführt werden konnten, da die Untersuchungen aus äußeren Gründen vorübergehend unterbrochen werden mußten.

Zusammenfassung: Um bei der spektroskopischen Untersuchung fester Körper im Ultrarot die gegenüber der Reflexionsmethode einfachere Absorptionsmethode anwenden zu können, ohne durch zu große Undurchlässigkeit der zu untersuchenden Substanzen beschränkt zu sein, werden diese durch Sublimation oder Verdampfen als sehr dünne Schichten auf Platten von durchlässigem Material niedergeschlagen. In dieser Form werden die Absorptionsspektren der Ammoniumhalogenide im Wellenlängenbereich bis etwa 8 μ untersucht, wobei sich die Vorteile der Methode gegenüber Reflexionsmessungen durch außerordentlich erhöhte Deutlichkeit der Spektren darstellen. Außer den bei früheren Reflexionsmessungen gefundenen Eigenschwingungen, deren Wellenlängen zum Teil genauer als dort festgestellt werden können, machen sich einige neue schwächere Eigenschwingungen bemerkbar.

Danzig-Langfuhr, Physik. Institut der Techn. Hochschule.

Zur logarithmischen und graphischen Darstellung der musikalischen Intervalle.

(Erwiderung an Herrn J. Wallot.)

Von J. Würschmidt.

(Eingegangen am 9. März 1921.)

Herr J. Wallot hat vor kurzem in dieser Zeitschrift[1]) zu meiner Arbeit[2]): „Logarithmische und graphische Darstellung der musikalischen Intervalle" eine Reihe von Bemerkungen gemacht; es sei mir gestattet, die einzelnen von Herrn Wallot beanstandeten Punkte nochmals zu besprechen.

1. Das logarithmische Maß der Intervalle. Zur logarithmischen Darstellung der Intervalle habe ich einfach die Beziehung $h = c \cdot \log^{10} \frac{n_2}{n_1}$ benutzt und dann, um bei Verwendung der fünfstelligen Logarithmentafel keine Dezimalbrüche schreiben zu müssen, $c = 10^5$ gesetzt. Diese Darstellung hat allerdings den Nachteil, wie Herr Wallot betont, daß demselben Ton in verschiedenen Oktaven verschiedene Mantissen zukommen, jedoch kam es mir hierauf nicht an, da ja nur die Töne innerhalb einer Oktave untersucht wurden. Fällt ein Ton aus der gegebenen Oktave $c - c'$ hinaus, so muß man allerdings 30103 addieren bzw. subtrahieren, während bei Verwendung der Millioktaventeilung an Stelle von 30103 einfach die Zahl 1000 tritt. Jedoch wird dieser kleine Nachteil dadurch wieder reichlich ausgeglichen, daß jedes Intervall unmittelbar als Differenz der Logarithmen der Schwingungszahlen angeschrieben wird und nicht erst mit $\log^{10} 2$ noch dividiert werden muß. Hierdurch ist eine ständige Kontrolle der gefundenen Zahlen sehr leicht gemacht. Für die graphische Darstellung der Intervalle, die ich in der früheren Arbeit vor allem betonte, ist ja zudem der Maßstab, der zugrunde gelegt wird, ein willkürlicher.

Zuzugeben ist, daß es für den vorliegenden Zweck genügt, dreistellige Kennzahlen anzugeben; denn die kleinsten Differenzen, die unter den berechneten Tönen auftreten, sind 539 und 204, und diese beiden Zahlen wurden im Millioktavensystem mit hinreichender Genauigkeit durch 18 und 7 wiedergegeben. Führt man aber die Untersuchungen in der Art v. Oettingens weiter, so gelangt man zu einer

---

[1]) J. Wallot, ZS. f. Phys. 4, 157, 1921.

[2]) J. Würschmidt, ZS. f. Phys. 3, 89, 1920.

noch kleineren Differenz zweier Töne, dem Schisma (der Differenz des pythagoräischen und des syntonischen Kommas), das in meiner Darstellung durch die Zahl 48, im M.-O.-System durch 2 (genauer 1,59) dargestellt wird. Werden nun zufällig die Töne der reinen *c*-Durtonleiter im M.-O.-System durch ganze Zahlen hinreichend genau wiedergegeben, so ist dies bei der Änderung um ein Schisma nicht mehr der Fall, und es kann leicht die Einerstelle unsicher werden, da das Schisma fast in der Mitte zwischen 1 und 2 liegt.

Die andere von von Oettingen[1]) vorgeschlagene Teilung der Oktav in 1200 Teile, auf die auch A. Schmidt[2]) im Grunde wieder zurückkommt, mag für den Vergleich der Töne mit der temperierten 12stufigen Skala von Vorteil sein; handelt es sich aber darum, die Möglichkeit einer temperierten Teilung in 24 oder 36 Teile oder irgend einer anderen Teilung zu untersuchen, wie das in zwei demnächst in der „Neuen Stuttgarter Musikzeitung" erscheinenden Aufsätzen von mir geschieht, so ist eine Teilung wie die meinige oder diejenige in Millioktaven vorzuziehen. Bei diesen beiden Teilungen dürften sich Vorteile und Nachteile die Wagschale halten.

2. Die Buchstabentonschrift und die v. Oettingenschen Tongewebe.

Die zweite Bemerkung von Herrn Wallot richtet sich gegen die von mir benutzte Buchstabentonschrift. Der Unterschied in den beiden Bezeichnungsweisen macht sich zuerst in der Bezeichnung der einfach erhöhten oder vertieften Töne der *c*-Durtonleiter geltend, so schreibe ich den letzten Ton der *g*-Durtonleiter *fis*, während Wallot dafür <u>*fis*</u> schreibt. Letzten Endes kommt es darauf an, wie man die durch die Endungen *is* und *es* ausgesprochene einfache Erhöhung oder Vertiefung definieren soll. F. Auerbach[3]) hält beide Definitionen des „Halbtones" für zunächst gleichberechtigt, entscheidet sich dann aber für die Wahl des kleinen Halbtones; er bezeichnet also den gleichen Ton mit *fis* wie ich. Ganz im Sinne der Auerbachschen Ausführungen hat H. Starke[4]) den Ton, der um einen kleinen Halbton höher ist als *f*, mit *fis*, folglich den in der *g*-Durtonleiter auftretenden letzten Ton mit *fis* bezeichnet, und dieser Bezeichnungsweise habe ich mich in meinen Ausführungen angeschlossen.

Die v. Oettingensche Bezeichnungsweise, deren Vorteile ich durchaus nicht verkenne, dürfte somit nicht die „allgemein an-

---

[1]) A. v. Oettingen, Die Schule der Physik, 1910, S. 313.
[2]) A. Schmidt, ZS. f. Phys. **3**, 250, 1920.
[3]) Handbuch der Physik, 2. Aufl., 1909, **2**, 217.
[4]) H. Starke, Physikalische Musiklehre, 1908, S. 99, 100.

genommene“ sein; eine weitergehende Untersuchung über die Vorteile und Nachteile beider Schreibweisen im Zusammenhang mit den wichtigen Ausführungen v. Oettingens über Tongewebe werde ich demnächst mitteilen.

3. Eine letzte Einwendung des Herrn Wallot wendet sich gegen die von mir in meinem Aufsatz vorgenommene Abgrenzung, die für alle Tonleitern, die man auf den ursprünglichen Tönen der *c*-Dur- bzw. Molltonleiter und auf allen um je einen kleinen Halbton erniedrigten und erhöhten Tönen errichtet, die Zahl von 50 Tönen nötig macht. Tatsächlich sind von ihnen acht überflüssig, wenn man die logarithmische Differenz 204 (nach v. Oettingen = 1 Kleisma) vernachlässigt, sie also „kleismatisch“ verändert. Jedoch war es mir ja nicht darum zu tun, sondern ich wollte zeigen, wie groß die Tonunterschiede sind, die durch unsere temperierte Stimmung verwischt werden, und zu diesem Zwecke wurden die Tonhöhen für alle in den aufgestellten Tonleitern vorkommenden Töne berechnet und so, wie sie sich aus der Rechnung ergaben, graphisch dargestellt.

Herr Wallot gibt dann die Töne an, die seiner Ansicht nach in dem System fehlen; es sind die Töne $\underline{\underline{eses}}$ (wofür nach v. Oettingen das 1 Schisma höhere $\bar{d}$ eintritt), $\underline{\underline{es}}$ $(= \overline{dis} - s)$[1], $\underline{\underline{e}}$ $(= \overline{disis} - s)$, $\underline{geses}$, $\underline{ges}$, $\underline{g}$, $\underline{\underline{ases}}$ $(= \bar{g} - s)$, $\underline{\underline{as}}$ $(= \overline{gis} - s)$, $\overline{gisis}$, $\underline{ces}$ $(= h - s)$, $\underline{\underline{c}}$ $(= \overline{his} - s)$. In dem v. Oettingenschen System der 53 Töne sind sie natürlich notwendig; in dem System der oben aufgestellten Tonarten kommen sie aber tatsächlich nicht vor; die Tonart *a*-Dur z. B. ist selbstverständlich mit den von mir aufgeführten Tönen nicht darstellbar, aber diese Tonart tritt eben auch in meinem System der Tonarten nicht auf, da *a* in der *c*-Durtonleiter ebenfalls nicht auftritt. Anders ist es, wenn man sich etwa die Aufgabe stellt, auf allen vorkommenden Tönen die Tonleitern zu errichten, dann wird man eben zu den 53 Tönen des v. Oettingenschen Tongewebes kommen bzw. solchen, die mit ihnen schismatisch oder kleismatisch oder schismatisch-kleismatisch verwandt sind.

Erlangen, 28. Februar 1921.

---

[1]) Wir führen *s* als Abkürzung für 1 Schisma ein.

Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der
Deutschen Physikalischen Gesellschaft
als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen"

5. Band, 4. Heft **1921**

Über die Abhängigkeit des Molekularmagnetismus paramagnetischer Salzlösungen von der Feldstärke.

Von **G. Falckenberg.**

(Eingegangen am 1. April 1921.)

§ 1. Einleitung. Zahlreich sind die Arbeiten, welche sich mit der Abhängigkeit des Molekularmagnetismus paramagnetischer Salzlösungen von der Feldstärke beschäftigen. Der Frage, ob eine Abhängigkeit in großen Feldstärkebereichen besteht, sucht A. Heydweiller[1]) dadurch näher zu treten, daß er die Beobachtungen zahlreicher Forscher zusammenstellt. Tabelle 1 gibt einen Abdruck dieser Zusammenstellung. Da der Molekularmagnetismus von $FeCl_3$ nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Feldstärke im Bereich von 0,1 bis 40000 Gauß zeigt, so wurden von Heydweiller alle Magnetisierungszahlen auf $FeCl_3$ bezogen.

Auf Grund dieser Tabelle kommt Heydweiller zu folgendem Ergebnis: „Als Schlußergebnis ist also festzustellen, daß in kleinen Feldstärkebereichen die Änderung der Magnetisierungszahl der untersuchten Eisen- und Mangansalzlösungen unmerklich ist, daß aber in dem großen Bereich von 0,1 bis 40000 CGS-Einheiten Feldstärke solche Änderungen auftreten können; bei Ferrichlorid sind sie jedenfalls gering, bei Ferro- und Manganochlorid etwas größer, und erreichen bei den Sulfaten etwa 30 bis 40 Proz." Weber[2]) beurteilt die Abhängigkeit in seiner Abhandlung über die „Magnetischen Eigenschaften der Salze und anderer Verbindungen der Eisengruppe" in dem Schlußsatze: „vor allem die Sulfate scheinen hiernach einer beträchtlichen Abhängigkeit von der Feldstärke unterworfen zu sein; geringer ist sie für $MnCl_2$ und $FeCl_2$".

§ 2. Ziel der Untersuchung. Ein großer Nachteil für die bisherige Beurteilung der Frage nach der Abhängigkeit des Molekular-

[1]) A. Heydweiller: Ist die Magnetisierungszahl der Eisen- und Mangansalzlösungen abhängig von der Feldstärke? Ann. d. Phys. **12**, 608, 1903.

[2]) R. H. Weber, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **12**, 83, 1915.

Tabelle 1. Nach A. Heydweiller.

Beobachter	Feldstärke CGS-Einheiten	$\frac{\varkappa\, FeCl_2}{\varkappa\, FeCl_3}$	$\frac{\varkappa\, MnCl_2}{\varkappa\, FeCl_3}$	$\frac{\varkappa\, ^1/_2 Fe_2(SO_4)_3}{\varkappa\, FeCl_3}$	$\frac{\varkappa\, FeSO_4}{\varkappa\, FeCl_3}$	$\frac{\varkappa\, MnSO_4}{\varkappa\, FeCl_3}$
Wylach	0,1—1	—	0,90	0,86	0,66	0,81
Townsend	1—9	0,77	—	0,99	0,76	—
Heydweiller	< 15	0,79	1,02	0,96	0,80	0,90
G. Wiedemann	100— 1 000 etwa	0,84	0,98	0,96	0,85	0,97
Piaggesi	2 000— 5 000	—	1,11	—	0,92	1,10
Quinke	6 000—12 500	0,85	1,07	—	0,90	1,18
Jäger und Meyer	10 000—18 000	0,85	1,09	—	0,91	1,10
Liebknecht und Wills	18 000—40 000	—	1,12	1,12	0,94	1,14

magnetismus von der Feldstärke in großen Feldstärkebereichen ist erstens, daß dieselben Salzlösungen nicht sowohl in starken als auch in schwachen Feldern untersucht wurden; zweitens, daß die früher für schwache Felder benutzten Meßanordnungen mit Fehlerquellen [1]) behaftet waren. Aus diesem Grunde sind neue Untersuchungen wünschenswert. In vorliegender Abhandlung werden daher zur Vermeidung von Fehlerquellen die gleichen Salzlösungen zuerst in starken Feldern von 3,1 Kilogauß und gleich darauf in schwachen Feldern von < 10 Gauß mit verbesserten Meßanordnungen untersucht. Und zwar wurden in starken Feldern isoparamagnetische Lösungen verschiedener Salze hergestellt und geprüft, ob dieselben Lösungen auch in schwachen Feldern sich isoparamagnetisch verhielten. Als Vergleichsflüssigkeit diente $FeCl_3$.

§ 3. **Herstellung isoparamagnetischer Salzlösungen in starken Feldern** (3,1 Kilogauß). Zwischen den Backen eines starken Elektromagneten befand sich ein schmaler Glastrog, welcher mit der zu untersuchenden Salzlösung gefüllt wurde. Innerhalb dieser Salzlösung hing an einem langen Seidenkokonfaden ein möglichst dünnwandiges Glaskölbchen von etwa 3 mm Durchmesser. Dieses Kölbchen wurde vorher mit einer $FeCl_3$-Lösung geeigneter Konzentration gefüllt und darauf zugeschmolzen. Nun wurde durch tropfenweisen Zusatz von

[1]) G. Falckenberg, ZS. f. Phys. 5, 70—76, 1921.

konzentrierter Salzlösung oder destilliertem Wasser in den Glastrog der Paramagnetismus z. B. einer $MnSO_4$-Lösung so lange geändert, bis das Kölbchen weder in das inhomogene Feld hineingezogen noch herausgestoßen wurde. Infolge des durch seinen Auftrieb verringerten Gewichtes des Kölbchens und durch Beobachtung der Einstellung des Kölbchens mit einem Mikroskop konnte der Paramagnetismus der Salzlösungen so abgeglichen werden, daß der Zusatz eines einzigen Tropfen Wassers zu 13 cm³ Lösung bereits eine Verschiebung des Kölbchens von mehreren Teilstrichen im Okularmikrometer verursachte. Der Paramagnetismus der Salzlösungen konnte auf 4 Prom. genau abgeglichen werden. Auf diese Weise wurden mit demselben Kölbchen (für Lösung 5. und 6. diente ein zweites Kölbchen) für gleiche Temperaturen folgende isoparamagnetische Lösungen der Salze $FeCl_3$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$ hergestellt.

§ 4. Untersuchungen in schwachen Feldern < 10 Gauß. Wechselstromfrequenz etwa 1000. Die Feldstärke wurde aus der Stromstärke des sinusförmigen Wechselstromes und den Dimensionen der Spule errechnet. Sie betrug im Maximum etwa 10 Gauß. Die Frage, ob eine Abhängigkeit des Molekularmagnetismus von der Feldstärke besteht, läßt sich nun dadurch entscheiden, daß die in starken Feldern hergestellten isoparamagnetischen Salzlösungen in schwachen Feldern auf ihren Isoparamagnetismus hin untersucht werden. Diese Prüfung in schwachen Feldern erfolgte mit Hilfe der Heydweillerschen Methode, für welche ich in einer früheren Abhandlung (l. c.) Verbesserungen angab. Die Methode beruht auf Einführung von Salzlösungen in Spulen, welche sich in einer Wheatstoneschen Brückenanordnung befinden. Durch Einführung der Salzlösungen wird die Selbstinduktion vergrößert und der Molekularmagnetismus hierdurch gemessen. Die hier benutzte Versuchsanordnung ist fast dieselbe, wie ich sie in meiner früheren Abhandlung beschrieb, nur wurden die Brückendrähte bei nahezu gleichbleibender Empfindlichkeit räumlich so verkürzt, daß die Brücke mit Ausnahme des Variometers und der Kompensationsspule in einem gemeinsamen Petroleumbade untergebracht werden konnte, so daß Meßfehler infolge Temperaturschwankungen nunmehr nahezu vermieden wurden. Die Fehlergrenze der Messungen beträgt 0,3 Proz. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 niedergelegt. In dieser Tabelle bedeutet $s_{18/18}$ das auf Wasser von 18° reduzierte spezifische Gewicht, g die Anzahl von Gramm Salz in 1 cm³ Lösung, d die Drehung des Variometers, welche erforderlich war, um die durch Einführung der Lösungen in die Spulen der Wheatstoneschen Brücke hervorgerufene Vergrößerung

der Selbstinduktion zu kompensieren, x den spezifischen Magnetismus, Mx den Molekularmagnetismus.

Tabelle 2.

Maximalfeldstärke 10 Gauß. Wechselstromfrequenz 1000. Beobachtungstemperatur 15,0°.

Nr.	Salz	$s_{18/18}$	g	d in mm	$x \cdot 10^6$, $t = 18^0$	$Mx \cdot 10^4$, $t = 18^0$
1	$FeCl_3$	1,1627	0,2082	219	86,9	141,0 [1])
2	$FeSO_4$	[2])	—	219	—	—
3	$Mn(NO_3)_2$ . . .	1,1718	0,2322	219	77,9	139,4
4	$MnSO_4$	1,1752	0,1933	219	93,7	141,5

§ 5. Untersuchungen in schwachen Feldern < 1 Gauß. Wechselstromfrequenz 94000. Neue, mit Hilfe der Kölbchenmethode in starken Feldern hergestellte, isoparamagnetische Salzlösungen wurden in schwachen Feldern auf ihren Isoparamagnetismus hin nachgeprüft. Die Maximalfeldstärke betrug etwa 1 Gauß. Zur Messung in schwachen Feldern diente eine zum Betriebe mit Hochfrequenzwechselströmen besonders geeignete Wheatstonesche Brücke, die an anderer Stelle näher beschrieben werden soll. Hochfrequenzströme wurden benutzt, um erstens mit kleinen Feldstärken arbeiten zu können (günstigere Verstärkungsmöglichkeit), zweitens um gleichzeitig die Abhängigkeit des Molekularmagnetismus der betreffenden Salzlösung von der Frequenz untersuchen zu können. Für Messungen des Molekularmagnetismus mit Hilfe von Hochfrequenzströmen sind besondere Vorsichtsmaßregeln erforderlich, weil anderenfalls die Meßresultate bis 50 Proz. und mehr gefälscht sein können. Besonders muß die Vergrößerung der Spulenkapazität durch Einführung der Lösungen in das Innere der Spulen berücksichtigt werden. Um diese Kapazitätsstörungen möglichst klein zu halten, wurden die Reagenzgläser so schmal gewählt, daß zwischen Reagenzglas und innerer Spule 9 mm Zwischenraum vorhanden war. Ferner ist es zur Vermeidung beträchtlicher Meßfehler unbedingt nötig, dem Inhalt beider Reagenzgläser gleiches Leitvermögen zu geben durch Zusatz von H_2SO_4 zum destillierten Wasser des zweiten Reagenzglases. Auch aus einem anderen Grunde ist für Gleichheit der Leitvermögen Sorge zu tragen, weil anderenfalls nach Vertauschung der Gläser das Tele-

[1]) Dieser Wert für $FeCl_3$ wurde aus Tabelle 2 meiner früheren Arbeit interpoliert (l. c.).

[2]) Spezifisches Gewicht wurde nicht bestimmt, da die Lösung sich inzwischen zersetzt hatte.

phon allein durch Drehung des Variometers nicht zum Schweigen gebracht werden kann. Die geringfügige Änderung des Diamagnetismus des Wassers durch Zusatz von H_2SO_4 kann hier vernachlässigt werden. Durch gute Kompensation konnten die Meßfehler auf 1 Proz. heruntergedrückt werden. Tabelle 3 enthält die Meßresultate.

Tabelle 3.

Maximalfeldstärke 1 Gauß. Wechselstromfrequenz 94 000. Beobachtungstemperatur 15,8°.

Lösung	Salz	$s_{18'18}$	g	d in mm	$x \cdot 10^6$, $t = 18^0$	$Mx \cdot 10^4$, $t = 18^0$
5	$FeCl_3$	1,3483	0,4636	69,1	87,3	141,6 [1])
6	$MnSO_4$	1,3789	0,4393	69,0	92,1	139,1
7	$FeCl_3$	1,1652	0,2115	31,4	86,9	141,0 [1])
8	$FeSO_4$	1,2177	0,2438	31,0	74	118 [2])

§ 6. **Diskussion.** In Tabelle 2 ist für die vier untersuchten Salzlösungen d konstant. Die kleinen Differenzen von d in Tabelle 3 liegen innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze, denn die zehntel Millimeter sind durch Mittelwertsberechnungen aus 16 Messungen gewonnen. Die in starken Feldern hergestellten, isoparamagnetischen Lösungen sind auch in schwachen Feldern isoparamagnetisch. Es sind nun zwei Möglichkeiten vorhanden. Entweder alle vier untersuchten Flüssigkeiten zeigen dieselbe Abhängigkeit des Molekularmagnetismus von der Feldstärke, oder sie zeigen keine Abhängigkeit. Die erste Möglichkeit halte ich für ausgeschlossen, da die Salze zu verschiedene Zusammensetzung haben. Für $FeCl_3$ ist nun von zahlreichen Forschern nur eine sehr geringe Abhängigkeit [3]) von der Feldstärke beobachtet worden, die wohl durch Meßfehler vorgetäuscht wurde, so daß im Feldstärkenbereich von 0,1 bis 40000 Gauß der Molekularmagnetismus von $FeCl_3$ als konstant angesehen werden darf. Als Schlußergebnis ist also festzustellen: Daß innerhalb der Beobachtungsfehler von 0,3 Proz. für Niederfrequenz und 1 Proz. für Hochfrequenz und dem Feldstärkenbereich von 3 Kilogauß bis etwa 1 Gauß der Molekularmagnetismus der Salzlösungen $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$ als unabhängig von der Feldstärke

[1]) Werte für $FeCl_3$ berechnet aus Tabelle 2 meiner früheren Arbeit (l. c.). (Der Molekularmagnetismus von $FeCl_3$ ist abhängig von der Konzentration.)

[2]) Letzte Dezimale von Mx für $FeSO_4$ unsicher, wegen schneller Zersetzlichkeit des Salzes.

[3]) Vgl. A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **12**, 615, 1903.

angesehen werden darf. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu den in der Einleitung besprochenen Ergebnissen anderer Forscher und auch zu der von Philipp[1]) gefundenen Abhängigkeit. Die von mir angegebenen Resultate scheinen mir zuverlässiger zu sein, da erstens dieselben Salzlösungen unmittelbar hintereinander in starken und schwachen Feldern untersucht wurden, und zweitens die benutzten Versuchsanordnungen es ermöglichten, mit Beobachtungsfehlern unter 1 Proz. zu arbeiten. Der Molekularmagnetismus der untersuchten Salzlösungen kann bis zu Frequenzen von 94000 innerhalb der Beobachtungsfehlergrenze von 1 Proz. als unabhängig von der Frequenz angesehen werden[2]), da es höchst unwahrscheinlich ist, daß die vier so verschieden zusammengesetzten Salze die gleiche Abhängigkeit von der Frequenz zeigen sollten. Der in meiner früheren Arbeit (l. c.) als zweifelhaft dargestellte Befund einer geringen Abhängigkeit des Molekularmagnetismus von der Frequenz für $FeCl_3$ und $FeSO_4$ wird wohl darauf zurückzuführen sein, daß die Spulenform der früher benutzten Brücke zu Frequenzabhängigkeitsbestimmungen nicht geeignet ist.

Ich möchte nicht verfehlen, meinem Mitarbeiter Herrn Deschle, der sich besonders an der Ausarbeitung der Versuchsanordnung für starke Felder beteiligt hat, meinen Dank auszusprechen. Herr Deschle setzt für eine Reihe anderer Salzlösungen die Untersuchungen fort. Nach Beendigung werden wir hierüber kurz berichten.

Zusammenfassung.

1. Ein großer Nachteil für die bisherige Beurteilung der Frage nach der Abhängigkeit des Molekularmagnetismus von der Feldstärke in großen Feldstärkebereichen war der, daß nicht dieselben Salzlösungen sowohl in starken, als auch in schwachen Feldern untersucht wurden. Aus diesem Grunde wurden zur Vermeidung von Fehlern die gleichen Salzlösungen zuerst in starken und gleich hinterher in schwachen Feldern untersucht, und zwar wurden in starken Feldern von 3000 Gauß isoparamagnetische Lösungen verschiedener Salze hergestellt und gleich darauf geprüft, ob dieselben Salzlösungen sich auch in schwachen Feldern von der maximalen Feldstärke von etwa 10 und 1 Gauß isoparamagnetisch verhielten.

---

[1]) Philipp, Diss. Rostock 1914.

[2]) W. Kaufmann fand für dünne Eisendrähte den reversiblen Magnetismus bis zu Frequenzen von 10^6 unabhängig von der Frequenz. Phys. ZS. **17**, 552, 1916. Vgl. für Nickeldrähte auch R. Gans u. Ramon, Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921; R. Gans, ebenda **64**, 250, 1921; W. Arkadiew, ebenda **58**, 136, 1919.

2. Der Molekularmagnetismus der untersuchten Salze: $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$ darf innerhalb des benutzten Feldstärkebereiches und der Beobachtungsfehlergrenzen von 0,3 bis 1 Proz. als unabhängig von der Feldstärke angesehen werden.

3. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Beobachtungen anderer Forscher, die in großen Feldstärkebereichen für $FeSO_4$- und $MnSO_4$-Lösungen eine starke Abhängigkeit des Molekularmagnetismus von der Feldstärke beobachtet haben.

4. Für die untersuchten Lösungen wurde der Molekularmagnetismus berechnet.

5. Der Molekularmagnetismus der betreffenden Salze zeigt bis zu Wechselstromfrequenzen von 94000 keine die angegebene Fehlergrenze überschreitende Abhängigkeit von der Frequenz.

Dem Direktor des hiesigen Instituts, Herrn Prof. Heydweiller, bin ich für die Überlassung der Apparate zu großem Dank verpflichtet.

Auch der Torpedo-Inspektion Kiel (V. K. F.) möchte ich für Überlassung von Verstärkern bestens danken, ohne welche diese Versuche und meine frühere Arbeit (l. c.) nicht hätten ausgeführt werden können.

Rostock, Physikalisches Institut, März 1921.



Über die Anregungs- und Ionisierungsspannungen des Quecksilbers[1].

Von E. Einsporn.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1921.)

In einer Mitteilung über die Anregungspotentiale des Quecksilberdampfes haben J. Franck und E. Einsporn[2]) Resultate über die durch Elektronenstoß erzielten Quantensprünge an Quecksilberatomen veröffentlicht. Die Dissertation des Verf. erweitert und ergänzt diese Resultate. Der Plan, diese Arbeit ausführlich zu publizieren, wurde wegen des Dazwischenkommens äußerer Störungen, sowie um Publikationsraum zu sparen, aufgegeben, und es sollen daher in diesem Auszuge kurz nur die Tatsachen berichtet werden, die in der angegebenen Arbeit nicht besprochen wurden.

Die vorliegenden Arbeiten über Elektronenstoß im Hg-Dampf ergeben zwar bisher schon eine gute Übereinstimmung mit den Folgerungen aus der Bohrschen Atomtheorie, mußten jedoch methodisch ergänzt werden. Aus der Bestimmung von Anregungsspannungen möglichst vieler Serienlinien[2]) sollte Aufschluß erhalten werden über die Verteilung der Elektronenstöße auf die Anregung der Grundlinie der Tripletts ($\lambda = 2536{,}7$ Å.-E) und der Grundlinie des Einfachlinienspektrums ($\lambda = 1849$ Å.-E.). Ferner sollte ein möglichst präziser Wert der Ionisierungsspannung des Hg-Dampfes gemessen und schließlich versucht werden, ob sich die Arbeit zur Abspaltung von zwei Elektronen vom Hg-Atom direkt ermitteln läßt.

Bestimmung der Verteilung der Elektronenstöße auf die Anregung von 2536,7 Å.-E., und 1849 Å.-E. nach der Methode des unelastischen Elektronenstoßes. Wie Franck und Hertz[3]) gezeigt haben, erhalten Elektronen, die in dichtem Hg-Dampf durch niedrigen Potentialgradienten beschleunigt werden, unter vielfachen Zusammenstößen maximal die Geschwindigkeit von 4,9 Voltstrahlen. Da sie unter den genannten Bedingungen sehr viele Zusammenstöße mit praktisch unveränderter Geschwindigkeit erleiden, so geben schließlich alle Elektronen bei einer Geschwindigkeit von praktisch 4,9 Volt ihre Energie an die Hg-Atome quantenhaft ab und regen die Strahlung $\lambda = 2536{,}7$ Å.-E. an. Steigert man durch Erniedrigung des Druckes oder Erhöhung des Potentialgradienten den auf einer freien Weg-

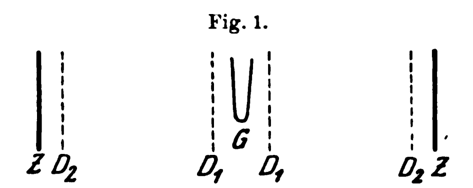
---

1) Auszug aus der Berliner Diss. 1920.
2) J. Franck u. E. Einsporn, ZS. f. Phys. 2, 18, 1920.
3) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 457, 1914.

länge des Elektrons liegenden Energiezuwachs, so steigt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Elektronen größere Geschwindigkeit erhalten können. Sobald die Bedingungen so geworden sind, daß auch 6,7 Voltstrahlen auftreten, so muß ein zweiter unelastischer Stoß, der zur Anregung von $\lambda = 1849$ Å.-E. dient, sich bemerkbar machen.

Dies Verhalten wurde mit einer Anordnung demonstriert, deren wesentliche Teile schematisch in Fig. 1 abgebildet sind. Das in der

Fig. 1.

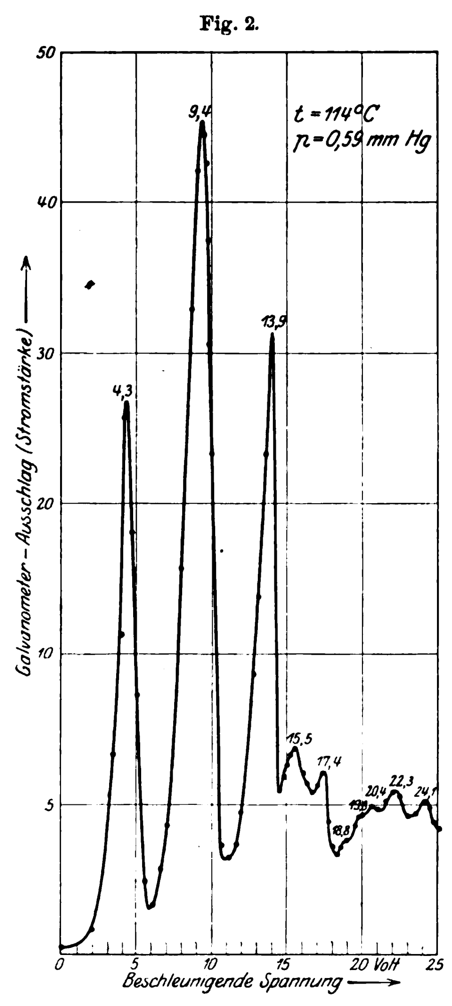


Figur mit D_1 bezeichnete Eisendrahtnetz denke man sich für die folgende Beschreibung entfernt; es ist hier eingezeichnet, da es im späteren Verlauf der Untersuchung gebraucht wird.

Langsame Kathodenstrahlen wurden von dem Glühdraht G aus Wolfram in der Mitte eines Glasgefäßes erzeugt. Seine Zuleitungen aus Eisen waren durch die Haube eines Glasschliffes durch Einschmelzstellen durchgeführt. Ein Drahtnetz D_2 und ein Eisenzylinder waren, fast sich berührend, an der inneren Gefäßwand angebracht und erhielten ihre Zuleitungen durch die Gefäßdecke durchgeführt. Ein Glasrohr führte über einen etwa 1 m vom Gefäß entfernten Glashahn zu einem Pumpensystem nach Volmer. Bis zum Absaugerohr hing das Gefäß in einem elektrisch geheizten Thermostaten, mit dem sich Temperaturen bis 450° C erreichen ließen, und von denen die zur Messung benötigten bis 200° C vollkommen konstant gehalten werden konnten. Die Zuleitungen zu D_1, D_2 und Z waren isoliert durch den Deckel des Thermostaten geführt, desgleichen ein Thermometer. Zwei Akkumulatorenzellen großer Kapazität lieferten den Glühdrahtheizstrom, der in kleinsten Stufen reguliert werden konnte und demzufolge eine fein abstufbare Elektronenemission ermöglichte. An Z lag stets ein geerdetes Siemens & Halske-Drehspulspiegelgalvanometer von 10^{-9} Empfindlichkeit, die durch einen Ayrtonschen Nebenschluß in Stufen herabgesetzt werden konnte. Zwischen Z und D_2 wurde durch Abzweigung eine Potentialdifferenz von $^1/_{10}$ bis 1 Volt so gelegt, daß Z schwach positiv gegen D_2 war. Dann erreichen Z nur solche Elektronen, die eine merklich von 0 verschiedene kinetische Energie besitzen. Zwischen G und D_2 wurden Spannungen gelegt, die die Elektronen auf D_2 zu beschleunigten. Diese Beschleunigungs-

spannungen wurden von zehntel zu zehntel Volt mittels einer Potentiometerschaltung variiert. Die variablen Spannungen wurden an einem Nadirvoltmeter mit spiegelhinterlegter Skala parallaxenfrei abgelesen, das durch Vergleich mit einem genauen Westonschen Instrument geeicht worden war. Die Genauigkeit der Ablesung betrug etwa $^1/_{1000}$ des gesamten Meßbereiches. Alle Zuleitungen mit ihren Apparaten und Stromquellen waren gut gegen Erde isoliert. Der zur jeweilig eingestellten Temperatur gehörige Dampfdruckwert des Hg, das sich am Boden des Gefäßes befand und zuvor mehreren Reinigungsprozessen unterworfen war, wurde einer Tabelle nach Hertz entnommen. Infolge des Herausdestillierens des Hg in das Absaugerohr hinein waren die tatsächlich im Gefäß herrschenden Drucke naturgemäß kleiner, als sie den bei den betreffenden Temperaturen aus der Tabelle abgelesenen entsprachen. Jedoch kam es nur auf zeitlich konstante Druckverhältnisse an. Es war so möglich, den oben erwähnten Schliff zu verwenden, um den Glühdraht bequem erneuern zu können. Durch öfteres Erhitzen des Gefäßes auf 450° C, auf welcher Temperatur es eine halbe Stunde lang gehalten

Fig. 2.



wurde, und durch gleichzeitige Tätigkeit des Pumpensystems wurden die Metallteile im Gefäße in weitgehendstem Maße entgast, so daß auch tagelanges Stehen der durch den Glashahn verschlossenen Apparatur keine Druckzunahme ergab, die mit dem Mac Leod von einer Empfindlichkeit von 10^{-5} mm Hg-Druck irgendwie feststellbar gewesen wäre. Hierdurch und in Verbindung mit der in der Befestigung und Be-

handlung des Glühdrahtes beobachteten Sorgfalt war es möglich, die Elektronenemission des Glühdrahtes so konstant zu halten, daß der Galvanometerausschlag sich im Laufe einer halben Stunde nicht um $^1/_{10}$ mm auf der etwa 1,8 m vom Galvanometer entfernten Skala änderte.

Bestimmt man nach Erreichung konstanter Bedingungen mit dieser Anordnung und der beschriebenen Schaltung die Zahl der Elektronen, die über Z abfließen, als Funktion der beschleunigenden Spannung, so erhält man Kurven, von denen Fig. 2 ein Beispiel zeigt. Der Elektronenstrom nimmt in ihr zu bis zu einem kritischen Wert der angelegten beschleunigenden Spannung, nimmt dann jäh wieder ab, und dies Spiel wiederholt sich noch zwei weitere Male im Abstande von 4,9 Volt. Daß der Absolutwert der Spannungen am Orte der Maxima nicht ein Vielfaches von 4,9 Volt ist, wird bekanntlich durch die Anfangsgeschwindigkeit, mit der die Elektronen vom Glühdraht emittiert werden, hervorgerufen; der Abstand zweier Maxima voneinander erlaubt jedoch die genaue Auswertung der kritischen Energie der Elektronen, bei der der unelastische Stoß erfolgt. Bis zum dritten Maximum zeigt die Kurve nichts Neues. Geht man zu noch höheren Spannungen über, so wird, wie oben geschildert, der auf einer Weglänge gewonnene Energiezuwachs der Elektronen so groß, daß ein Teil der Elektronen unter dauernd elastischer Reflexion an den Atomen eine Geschwindigkeit von 6,7 Voltstrahlen erhalten kann, so daß auch $\lambda = 1849$ Å.-E. angeregt werden kann, und wir erhalten von dieser Feldstärke an nunmehr alle Kombinationen der Maxima, die 4,9 bzw. 6,7 Volt voneinander entfernt sind. Die Tabelle 1 zeigt die Übereinstimmung der Erfahrung mit der theoretischen Erwartung. Als beobachtete Spannung sind die abgelesenen Maxima zuzüglich der Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen von 0,6 Volt angegeben.

Will man bei gleichem Druck und gleichen Apparatdimensionen Geschwindigkeiten der Elektronen erhalten, die schon bei kleinen Gesamtspannungen den 4,9 Voltwert wesentlich übersteigen, so wird man dazu übergehen, den Elektronen ihre Geschwindigkeit auf so kurzem Wege zu erteilen, daß auf diesem möglichst wenig Zusammenstöße mit Hg-Atomen liegen. Erst nachdem man den Elektronen ihre Geschwindigkeit gegeben hat, läßt man sie möglichst viele Zusammenstöße mit den Atomen ausführen. Man erreicht das mit unserer Anordnung, indem man nahe am Glühdraht das Drahtnetz D_1 einfügt, das in der Fig. 1 schon eingezeichnet war, und die Hauptbeschleunigung zwischen G und D_1 vornimmt. In dem großen Raume

Tabelle 1.

1. Beobachtete Spannung	2. Kombinationen aus $a = 4{,}9$ Volt und $b = 6{,}7$ Volt	3. ΔV
4,9 Volt	$a = 4{,}9$ Volt	0 Volt
	$b = 6{,}7$ „	
10,0 „	$2a = 9{,}8$ „	+ 0,2 „
	$a + b = 11{,}6$ „	
	$2b = 13{,}4$ „	
14,5 „	$3a = 14{,}7$ „	— 0,2 „
16,1 „	$2a + b = 16{,}5$ „	— 0,4 „
18,0 „	$a + 2b = 18{,}3$ „	— 0,3 „
19,4 „	$4a = 19{,}6$ „	— 0,2 „
20,4 „	$3b = 20{,}1$ „	+ 0,3 „
21,0 „	$3a + b = 21{,}4$ „	— 0,4 „
22,9 „	$2a + 2b = 23{,}2$ „	— 0,3 „
24,7 „	$5a = 24{,}5$ „	+ 0,2 „
		Mittelwert $\Delta V = -0{,}1$ Volt

zwischen D_1 und D_2 werden die Elektronen nur schwach weiter beschleunigt. Die Kurve der Fig. 3 zeigt Resultate, die nach dieser Methode bei dem gleichen Druck wie bei Kurve Fig. 2 erhalten wurden. Man sieht, daß der 6,7-Voltsprung sich schon nach dem zweiten Maximum mit voller Deutlichkeit zeigt und daß, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, von hier ab alle weiteren Kombinationen zwischen $a = 4{,}9$ Volt und $b = 6{,}7$ Volt eintreten.

Tabelle 2.

1. Beobachtete Spannung	2. Kombinationen aus $a = 4{,}9$ Volt und $b = 6{,}7$ Volt	3. ΔV
4,9 Volt	$a = 4{,}9$ Volt	0 Volt
	$b = 6{,}7$ „	
9,8 „	$2a = 9{,}8$ „	0 „
11,2 „	$a + b = 11{,}6$ „	— 0,4 „
13,5 „	$2b = 13{,}4$ „	+ 0,1 „
14,7 „	$3a = 14{,}7$ „	0 „
16,0 „	$2a + b = 16{,}5$ „	— 0,5 „
17,6 „	$a + 2b = 18{,}3$ „	— 0,7 „
19,3 „	$4a = 19{,}6$ „	— 0,3 „
20,2 „	$3b = 20{,}1$ „	+ 0,1 „
21,2 „	$3a + b = 21{,}4$ „	— 0,2 „
		Mittelwert $\Delta V = -0{,}2$ Volt

Es ist leicht ersichtlich, daß aus solchen Messungen Schlüsse auf die Wahrscheinlichkeit der quantenhaften Energieübertragung in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen gezogen werden können. Zur genauen Bestimmung dieses Ganges der

Ausbeute an wirksamen Stößen mit der Geschwindigkeit, den Seeliger Anregungsfunktion nennt, ist die Form der Anordnung jedoch

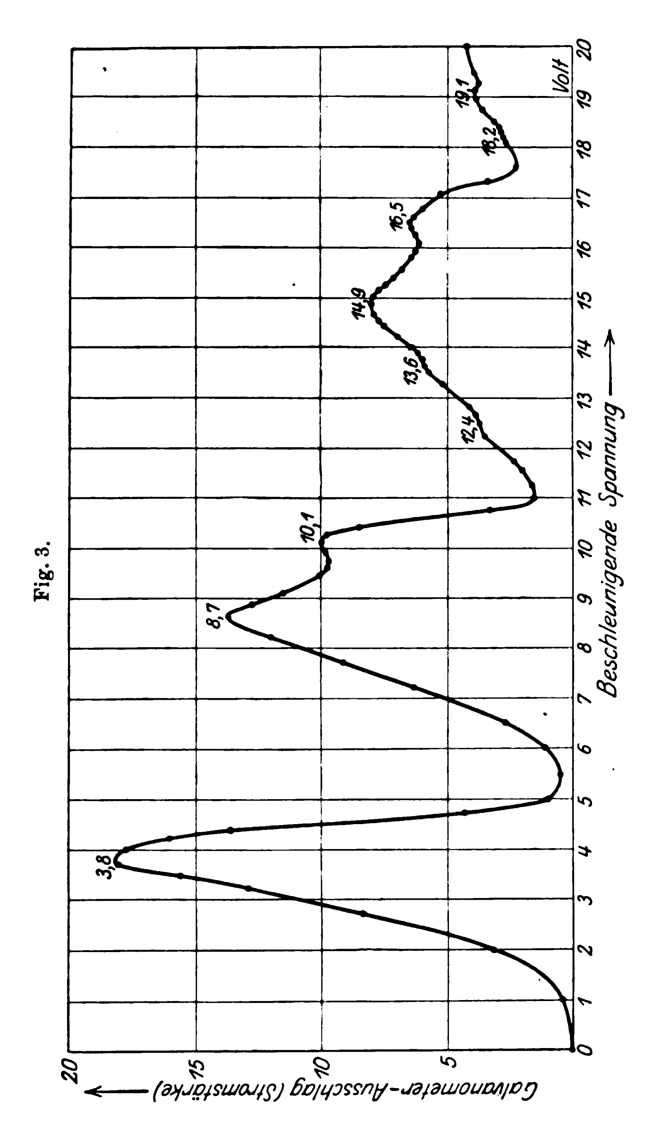


Fig. 3.

nicht sehr geeignet, weshalb diese Form hier schon längere Zeit mit einer anderen Methode studiert wird.

Bestimmung der Ionisierungsspannung des Quecksilbers zur Abspaltung eines Elektrons. Die wahre Ionisierungsspannung

des Hg-Dampfes wurde zuerst von Tate[1]) zu $10 \pm 0,3$ Volt ermittelt, während aus der Grenzwellenlänge der Absorptionsserie $\lambda = 1188$ Å.-E. sich 10,39 Volt berechnet aus der Beziehung nach Bohr[2]), wenn man für $h = (6,545 \pm 0,009) . 10^{-27}$ erg . sec und für $e = (4,774 \pm 0,004) . 10^{-10}$ e. s. einsetzt. Hughes und Dixon[3]) fanden den Wert 10,15 Volt und Bishop[4]) gibt 10,27 Volt an. Bergen-Davis und Goucher[5]), denen es gelang, durch geeignete Schaltung zwischen wirklicher Stoßionisation und der durch den photoelektrischen Effekt an der Auffangelektrode erzeugten Leitfähigkeit zu unterscheiden, fanden als Wert der Ionisierungsspannung den Betrag von 10,3 Volt. Die experimentell gefundenen Werte der Ionisierungsspannung des Quecksilbers passen sich, wie man sieht, dem nach der Bohrschen Theorie errechneten Wert gut an, jedoch sind die Abweichungen der Messungen der einzelnen Autoren voneinander noch zu groß, um solche Messungen zu einer experimentellen Bestimmung des Wertes von h benutzen zu können. Außerdem bestehen noch gewisse methodische Bedenken, die durch eine möglichst sorgfältige Messung der Ionisierungsspannung der Hg-Atome geklärt werden sollten. Wir bestimmten die Ionisierungsspannung mit der gleichen Apparatur, die zur Festlegung der Anregungsspannung gebraucht wurde, und mit folgender Schaltung: Zwischen dem Glühdraht G und dem Drahtnetz D_1 werden die Elektronen auf etwa 1 bis 2 freien Weglängen durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Zwischen D_1 und D_2 werden sie durch eine 0,1 bis 1 Volt große Potentialdifferenz schwach verzögert. Zwischen D_2 und Z liegt eine große Spannung, die größer ist als der Maximalwert der beschleunigenden Spannung, in einer solchen Richtung, daß die Primärelektronen zurückgeworfen werden und den Zylinder Z nicht erreichen können. Ist die beschleunigende Spannung gleich der der Ionisierung oder größer als diese, so werden beim Zusammenstoß der Elektronen mit den Gasatomen zwischen D_1 und D_2 positive Ionen gebildet, die auf den Auffangezylinder Z gezogen werden und ihn positiv aufladen. Eine positive Aufladung von Z erfolgt aber auch schon dann, wenn die Geschwindigkeiten der Elektronen beim Zusammenstoß mit den Atomen die Resonanzspannung überschreiten. Das ultraviolette Licht ergibt, wie oben ausgeführt, einen Photoeffekt

---

[1]) J. T. Tate, Phys. Rev. **7**, 636, 1916; **10**, 81, 1917.

[2]) N. Bohr, Phil. Mag. **26**, I, 476, 857, 1913; **27**, 506, 1914; **29**, 332, 1915; **30**, 394, 1915.

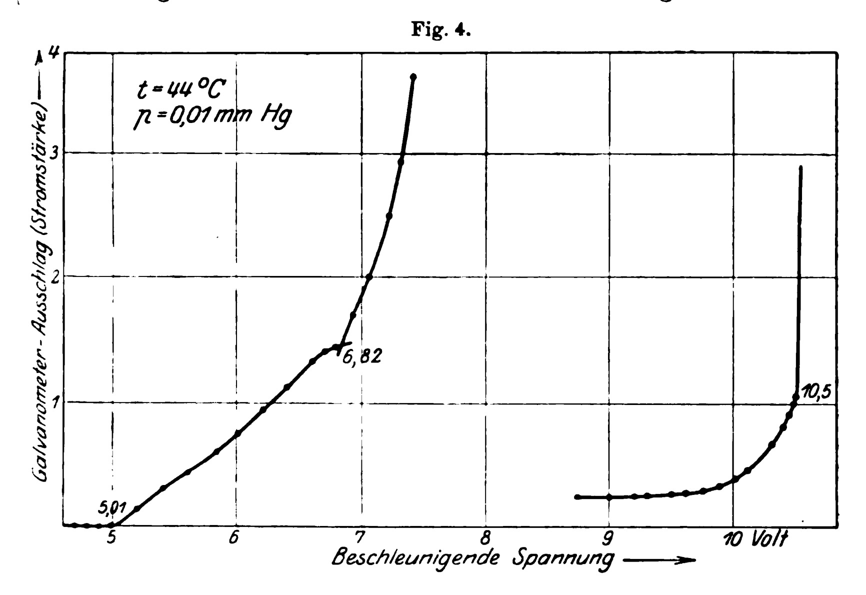
[3]) Hughes u. Dixon, Phys. Rev. **10**, 495, 1917.

[4]) F. M. Bishop, Phys. Rev. **10**, 244, 1917.

[5]) B. Davis u. F. S. Goucher, Phys. Rev. **10**, 101, 1917.

am Auffangezylinder, also einen positiven Strom. Tragen wir nun diesen positiven Strom als Funktion der beschleunigenden Spannung auf, so werden wir an den Stellen der Spannung, an denen ein lichtanregender, energieverbrauchender oder ein das Atom ionisierender Stoß erfolgt, ein stärkeres Ansteigen des Stromes, in der Stromspannungskurve einen Knick bemerken, der beim Einsetzen der Ionisation am stärksten ist. Wir wollen von allen lichtanregenden Stößen der Elektronen, die in der Arbeit von **Franck** und **Einsporn**[1]) beschrieben und größtenteils gedeutet sind, nur die beiden stärksten zur Eichung des das Eintreten der Ionisation anzeigenden Knickes

Fig. 4.



benutzen. Das sind die beiden vorher beschriebenen und gemessenen Anregungsspannungen von 4,9 und 6,7 Volt. Fig. 4 gibt eine so gemessene Stromspannungskurve wieder. Der Anfang der Kurve ist im vergrößerten Maße aufgetragen, um die zur Eichung dienenden Knicke 4,9 und 6,7 Volt sichtbar zu machen. Die Ionisation, die in der nach diesen Eichpunkten korrigierten Skala bei 10,38 Volt liegt, ist so stark, daß bei Steigerung der angelegten Spannung um $^1/_{100}$ Volt das Galvanometer um etwa 50 Skalenteile seinen Ausschlag vergrößert. Vor dem Einsetzen der Ionisation steigt der Strom schon schneller an; die Stromspannungskurve ist stark gekrümmt. Diese Krümmung ist teils durch Ionisation der wenigen Elektronen, die

[1]) J. **Franck** u. E. **Einsporn**, ZS. f. Phys. **2**, 18, 1920.

eine besonders stark von der mittleren Geschwindigkeit abweichende Geschwindigkeit besitzen, teils jedoch durch die Häufung der Linien an der Seriengrenze bedingt, wie in der öfters zitierten Arbeit von Franck und Einsporn gezeigt wurde. Die Ionisierungsspannung beträgt nach einer großen Zahl von Messungen $10{,}38 \pm 0{,}05$ Volt, woraus sich unter Benutzung des Millikanschen[1]) Wertes $e = (4{,}774 \pm 0{,}004) \, . \, 10^{-10}$ e. s. für $h = (6{,}593 \pm 0{,}064) \, . \, 10^{-27}$ erg . sec ergibt. Der Wert ist etwas größer als das Resultat der vorliegenden Präzisionsbestimmungen und auch ungenauer als dieses, zeigt jedoch, wie gut auch im optischen Gebiet die Bohrsche Frequenzgleichung gilt. Man kann die Genauigkeit der Angabe der Ionisierungsspannung noch steigern, wenn man die Lage der Eichpunkte aus der $h \, . \, \nu$-Beziehung berechnet, da die relativen Abstände der Eichpunkte vom Ionisationsknicke auf 0,05 Volt festliegen. Setzt man $h = (6{,}545 \pm 0{,}009) \, . \, 10^{-27}$ erg . sec ein und $e = (4{,}774 \pm 0{,}004)$ $. \, 10^{-10}$ e. s., so ergibt sich $10{,}35 \pm 0{,}05$ Volt als Ionisierungsspannung. Die Rechnung bedeutet nichts anderes als eine experimentelle Nachprüfung der Lage der Seriengrenze aus der bekannten Lage der Anfangsglieder der Serie.

Es wurden ferner auch Messungen nach dem Verfahren von Goucher und Davis[2]) ausgeführt; dazu wurde folgende Schaltung benutzt: Die zwischen G und D_1 beschleunigten Elektronen kommen in das Feld zwischen D_1 und D_2, welches ein die Elektronen bremsendes ist und an Spannung stets größer als die beschleunigende sein muß. Zwischen D_2 und Z liegt 1 bis 2 Volt Potentialdifferenz so, daß D_2 Kathode ist. Ein Photoeffekt an D_2 und Z wird sich daher als eine negative Aufladung von Z äußern; zwischen D_1 und D_2 erfolgende ionisierende Stöße werden dagegen Z positiv aufladen. Fig. 5 gibt ein Bild einer Meßreihe nach dem Verfahren von Goucher und Davis. Man erkennt, daß die Ionisation bereits schon bei 9,0 bis 9,5 Volt sich zeigt, bezogen auf 4,9 Volt als Eichpunkt. Die Erklärung für das scheinbar zu frühe Einsetzen der Ionisation liegt darin begründet, daß man die Wirkung der am Drahtnetz D_2 elektrisch ausgelösten Elektronen, die zum großen Teil durch das zwischen den Drahtnetzen liegende starke Feld in Richtung auf D_1 beschleunigt werden, nicht berücksichtigt hat. Wie schon in der Arbeit von Thea Krüger[3]) gezeigt wurde, ionisieren diese sekundären Elektronen ihrerseits unter der Wirkung des starken Bremsfeldes und

1) Millikan, Phil. Mag. **37**, 1, 1917.

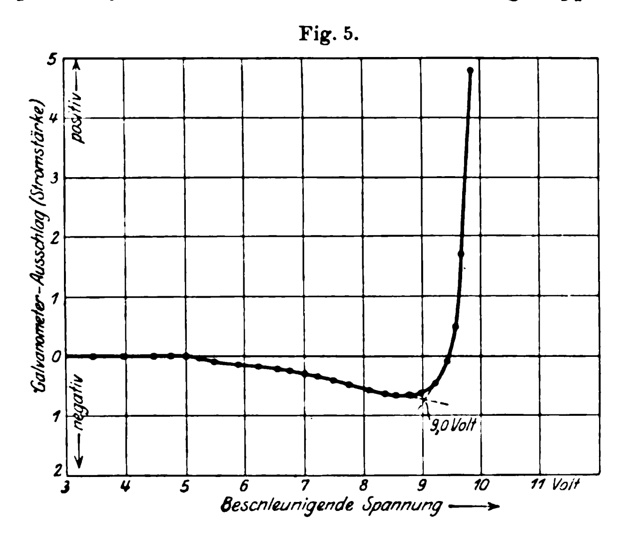
2) B. Davis u. F. S. Goucher, Phys. Rev. **10**, 101, 1917.

3) Thea Krüger, Ann. d. Phys. **64**, 288, 1921.

geben so zu Täuschungen Anlaß. Wir weisen auf diesen Punkt deshalb besonders hin, da er neuerdings öfters in der Literatur zu falschen Schlüssen geführt hat.

Bestimmung der Ionisierungsspannung zur Fortnahme zweier Elektronen. Als nächster für eine Untersuchung nach diesem Verfahren wichtiger Punkt erschien die Fixierung der Ionisierungsspannung, bei der zweifach positiv geladene Ionen gebildet werden. Das besondere Interesse, das in der Festlegung dieses Punktes liegt, ist durch den optischen Verschiebungssatz von W. Kossel und A. Sommerfeld[1]) gegeben. Dieser bringt das Funkenspektrum (Dupletspektrum) des Quecksilbers mit der Bildung doppelt geladener

Fig. 5.



Ionen in denselben Zusammenhang, in welchem das Absorptionsspektrum des normalen Quecksilbers mit der Bildung einfach geladener Ionen steht. Die hierauf bezügliche Untersuchung hat jedoch kein eindeutiges Resultat ergeben. Die Untersuchungsmethode war die gleiche wie die zur Festlegung der Ionisierungsspannung einfach geladener Ionen. Die mit jener Methode gewonnenen Stromspannungskurven wurden einfach bis zu 50 Volt hin fortgesetzt. Die zahlreichen Stromspannungskurven, die bei den verschiedensten Dampfdrucken aufgenommen wurden, und die im großen und ganzen den gleichen Verlauf aufweisen, seien durch die Fig. 6 vertreten, die bei etwa 0,8 mm Dampfdruck des Quecksilbers aufgenommen wurde. Der Anstieg auf der Abszissenachse stellt den Beginn der ersten Ionisation

[1]) W. Kossel u. A. Sommerfeld, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 1919.

bei 10,38 Volt vor. Richtungsänderungen im Kurvenverlauf bemerken wir dann in der Gegend von 17 Volt. Doch kann man diesen Punkt wohl nicht als den der zweifachen Ionisierung ansehen. Denn einmal

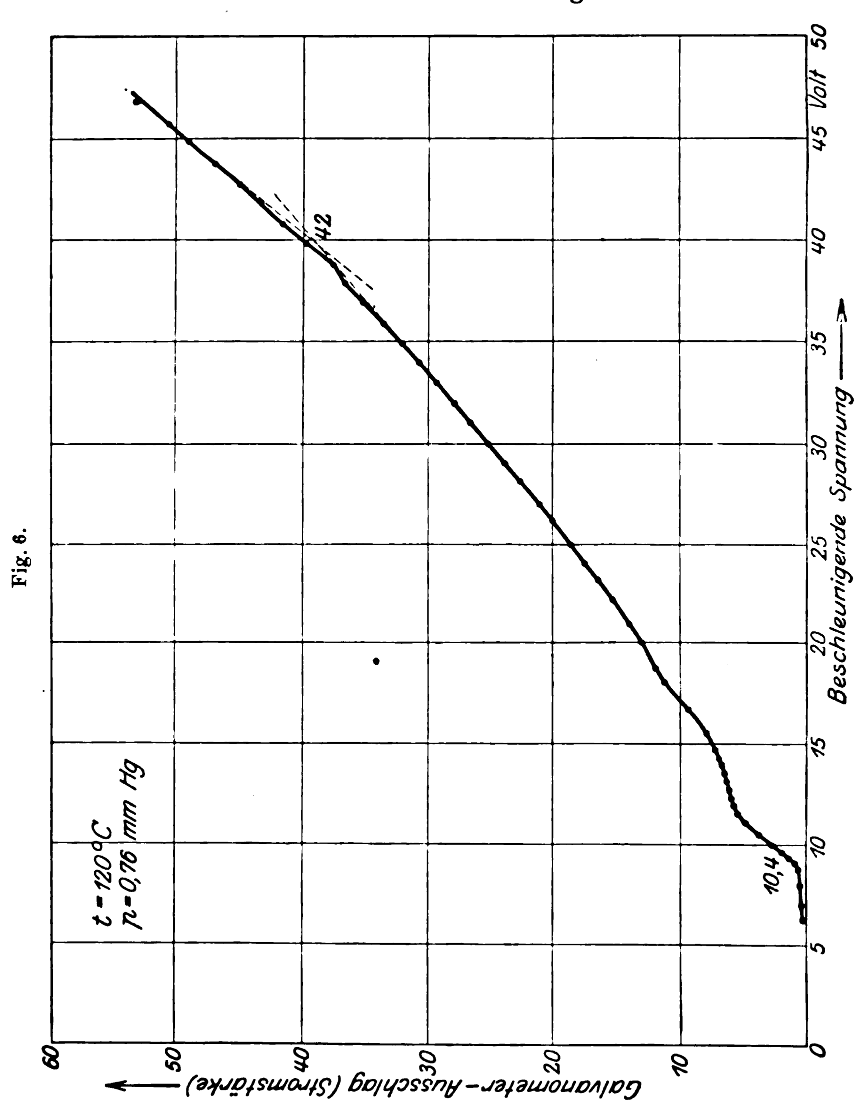


Fig. 6.

sollte man annehmen, daß er mehr als das Doppelte der einfachen, also mindestens 20,76 Volt betragen würde, und zweitens waren diese Messungen zu einer Zeit ausgeführt worden, in welcher das zu den endgültigen Messungen benutzte Entladungsrohr erst kurze Zeit unter

Vakuum stand, so daß der Verdacht auf das Vorhandensein von Gasresten, wie Wasserstoff und Stickstoff, die ihre Ionisierungsspannung in der Gegend von 17 Volt haben, hier besonders nahe liegt. Ein weiterer Knick fand sich bei allen untersuchten Kurven dieser Art in der Gegend um 42 Volt herum. Genauer als auf $\pm$ 2 Volt ließ sich dieser Punkt leider nicht feststellen. Ob bei dieser Spannung von 42 $\pm$ 2 Volt derjenige Punkt sich bemerkbar macht, bei dem zweifach positiv geladene Ionen gebildet werden, möchten wir offen lassen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde neben der Anregungsspannung der Resonanzlinie 2536,7 Å.-E. des Quecksilbers bei 4,9 Volt auch diejenige der Linie 1849 Å.-E. bei 6,7 Volt nach dem Verfahren des unelastischen Elektronenstoßes unter geeigneten Bedingungen bestimmt.

2. Es wurde ein möglichst genauer Wert der Ionisierungsspannung bestimmt unter Benutzung der Resonanzspannungen von 4,9 und 6,7 Volt als Eichpunkte. Es ergab sich ein Wert von 10,38 $\pm$ 0,05 Volt, woraus für das Wirkungsquantum $h = (6{,}593 \pm 0{,}064) \cdot 10^{-27}$ erg.sec folgt.

3. Es wurde ein Versuch unternommen, die Ionisierungsarbeit zur Bildung doppelt positiv geladener Ionen festzulegen; jedoch wurden keine sicheren Resultate erzielt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Franck für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und das rege Interesse daran meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Kaiser Wilh.-Inst. f. phys. Chemie, Abtlg. f. Phys., April 1921.



Über Umwandlungen an Metallegierungen.

Von **F. Hauser.**

(1. Mitteilung.) Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1921.)

Bei einer großen Zahl von Metallen und Metallegierungen treten bekanntlich nach dem Erstarren Umwandlungen auf, bei denen aus dem ursprünglichen „Erstarrungsgefüge“ durch Kristallisationsvorgänge ein anderes, das „Umwandlungsgefüge“ entsteht[1]. Diese Umwandlung spielt bei der technischen Verwertung unter Umständen — so besonders bei den Eisen-Kohlenstoff-Legierungen — eine große Rolle, da sie je nach ihrem Verlauf die mechanischen Eigenschaften beeinflußt.

Auf den Vorgang der Umwandlung sowie seinen Verlauf schließt man aus Abkühlungskurven oder Volumänderungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, endlich auch aus mikroskopischen Gefügebildern, wie man sie bei verschieden schnellem Abkühlen sowie durch Anwendung verschiedener Ätzverfahren und Vergrößerungen erhält.

Alle diese Verfahren sind mehr oder weniger indirekt. Es erschien daher von Interesse zu versuchen den Vorgang der Umwandlung unmittelbar unter dem Metallmikroskop[2] zu verfolgen.

Technische Legierungen kamen hierfür infolge ihrer hohen Umwandlungstemperaturen (z. B. bei Eisen je eine Umwandlung bei 900° und bei 780°) zunächst nicht in Frage. Aus Untersuchungen von E. Wiedemann[3] u. a. ist uns jedoch bekannt, daß das Rosesche Metall (48,9 Gewichtsteile Bi, 23,6 Sn und 27,5 Pb) und ihm verwandte leicht schmelzbare Legierungen in besonders hohem Maße derartige Umwandlungen bei leicht zugänglichen Temperaturen zeigen. Eine derartige Legierung ($Pb_3Bi_4Sn_4$) verwandte ich daher zu meinen Versuchen.

Von dieser Legierung wurde zunächst eine Abkühlungskurve (Fig. 1) aufgenommen. Sie zeigt bei etwa 112° und 97° je einen Erstarrungspunkt und nach dem Erstarren bei etwa 46° beginnend einen langsameren Verlauf der Abkühlung, der eine Zeitlang anhält. Bei 46° beginnt also die Umwandlung.

Um diese unmittelbar festzustellen, beobachtete ich zunächst die Oberfläche der Legierung während des Erstarrens und weiteren Abkühlens unter einem 10,5fachen Binokular-Lupen-Mikroskop für

[1] Vgl. u. a. Martens-Heyn, Materialienkunde für den Maschinenbau. Berlin, Springer, 1912.

[2] Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen diente ein großes Metallmikroskop mit Kamera von Leitz, Wetzlar, das aus Mitteln beschafft ist, welche vor längerer Zeit vom Elizabeth-Thompson-Science-Fund in entgegenkommender Weise dem phys. Inst. der Universität Erlangen überwiesen wurden.

[3] E. Wiedemann, Wied. Ann. 3, 237, 1878.

stereoskopisches Sehen (Leitz, Wetzlar). Als Lichtquelle diente diffuses Tageslicht. Bei dem Erstarren ist bemerkenswert, daß dieses anscheinend zum mindesten teilweise nicht kontinuierlich, sondern ruckweise erfolgt. Bei geeigneter Richtung des auffallenden Lichtes sieht man nämlich in mehr oder weniger schneller Aufeinanderfolge bald hier bald dort reflektiertes Licht wie Fünkchen in verstärktem Maße aufblitzen. An den betreffenden Stellen ist dann stets ein Fortschreiten der Erstarrung festzustellen, das mindestens ein kleines Kristallkörnchen, wahrscheinlich aber mehrere umfaßt. Ihre Erstarrung muß also plötzlich erfolgt sein, was nur eine Folge von vorheriger Unterkühlung sein kann[1]). Die Umwandlung nach dem Erstarren konnte jedoch auf diese Weise nicht sicher festgestellt werden; ebensowenig bei Beobachtung der Oberfläche mit stärkeren Vergrößerungen mittels des Metallmikroskops. Daß auch durch Beobachten einer unmittelbar nach dem Erstarren und Erkalten hergestellten Schliff-

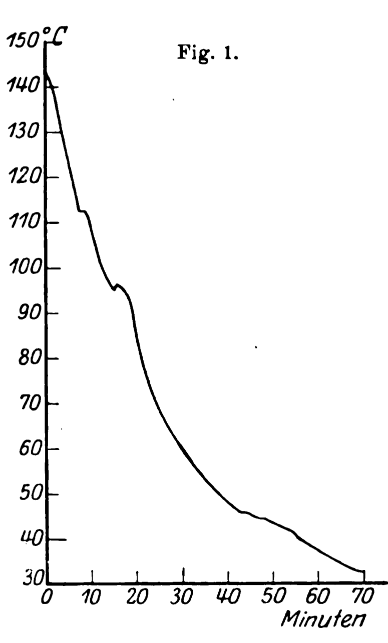


Fig. 1.

fläche oder durch Herstellung solcher Schliffflächen zu verschiedenen Zeiten nach dem Erkalten ein Ergebnis nicht zu erzielen war, zeigten diesbezügliche Untersuchungen von H. Richter[2]). Auch von einem Schmelzen auf Glas in einem auf das Metallmikroskop gestellten elektrischen Ofen und Beobachten der auf dem Glas ruhenden Metallfläche während des Abkühlens war nach seinen Untersuchungen aus verschiedenen Gründen (Einschließen zahlreicher Luftblasen, An-

[1]) Dieselbe Erscheinung hatte ich schon vorher bei einem Zinnamalgam beobachtet. Bemerkenswert war bei diesem Amalgam ferner, daß während seiner Abkühlung das sogenannte Zinngeschrei zu vernehmen war (vgl. C. Drewitz, Inauguraldissertation Rostock 1902, S. 26, wo das Auftreten ähnlicher Geräusche bei der Abkühlung Roseschen Metalls und ihm verwandter Legierungen beschrieben ist). Meine Versuche mit Amalgamen hatten ebenfalls den Zweck, Gefügeänderungen zu beobachten. Einen Bericht über Eegebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Versuche behalte ich mir vor. Hier sei nur noch erwähnt, daß bei einem Zinnamalgam, das auch bei Zimmertemperatur neben festen Bestandteilen noch flüssige enthält, durch Abzentrifugieren der letzteren ein wertvoller Einblick in den Bau der ersteren erzielt wurde. Es ist beabsichtigt, dieses Verfahren weiter auszubauen, insbesondere durch Verwendung eines heizbaren Zentrifugengefäßes zur Untersuchung von Erstarrungsvorgängen heranzuziehen.

[2]) H. Richter, Dissertation Erlangen 1921, noch ungedruckt.

haften am Glas, Reflexion des Lichtes durch das Glas und damit störender Lichtschleier über dem Bild) ein gutes Ergebnis nicht zu erwarten. Ich beobachtete daher freie Metallflächen, die ich mir durch Gießen auf Glas [1]) hergestellt hatte. Hierzu wurde auf eine Glasplatte eine konische Gipsform mit ihrer weiteren Öffnung gelegt, die ihrerseits mittels eines Korkes durch Gießen auf eine Glasplatte in einem kurzen Rohrstück hergestellt worden war. Die Glasplatte mit der auf ihr stehenden Form wurde beim Gießen zur besseren Wärmeableitung auf eine Metallplatte gelegt, da sich das Metall bei langsamer Abkühlung bei dem unteren Erstarrungspunkt vielfach von der Glasplatte ablöste und die Oberfläche rauh wurde. In das Metall wurde eine kurze, enge, möglichst dünnwandige, unten geschlossene Glasröhre eingesetzt, in die sofort nach dem Erstarren des Metalls die eine Lötstelle eines Thermoelements eingesetzt wurde. Zeigte dieses an, daß die Abkühlung bis unter den unteren Erstarrungspunkt fortgeschritten war, so wurde die Glasplatte abgelöst und das Metallstück aus der Form genommen. Es zeigte dann eine — bis auf einige Bläschen oder bei dem unteren Erstarrungspunkt rauh gewordene Stellen — vollkommen spiegelnde Fläche, die während der weiteren Abkühlung des Stückes mit dem Metallmikroskop beobachtet wurde. In das eingeschmolzene Glasröhrchen wurde wieder das Thermoelement gesteckt. Die Einstellung des Mikroskops auf die spiegelnde Fläche erfolgte mittels der geringen auf ihr befindlichen und als kleine schwarze Flecke erscheinenden Störungen, wobei eine Stelle ausgesucht wurde, welche möglichst wenige aufwies.

Nach einiger Zeit zeigten sich in der helleuchtenden glatten Fläche vereinzelte warzen- oder pockenähnliche Gebilde (Fig. 2), die bei etwas schräg auffallendem Licht hell auf dem dunklen Grunde der das Licht dann nicht in das Objektiv reflektierenden spiegelnden Metallfläche erschienen. Sie nahmen rasch an Zahl und Größe zu, verwuchsen miteinander (Fig. 3) und verwandelten schließlich die ganze Fläche in eine grobrauhe, die deutlich kristallinische Struktur aufwies (Fig. 4, noch besser Fig. 5, die einer anderen Versuchsreihe entstammt, bei der die Umwandlung infolge Verzögerung der Abkühlung in einem elektrischen Ofen sehr langsam vor sich gegangen war; vgl. auch weiter unten. Die Fig. 2 bis 4 zeigen demgegenüber den Verlauf der Umwandlung an ein und derselben Stelle). Die Umwandlung

[1]) Besonders geeignet erwiesen sich hierzu unbrauchbare photographische Platten, auf deren Glasseite man goß, da die auf der anderen Seite befindliche Gelatineschicht bei einem Springen der Platte in der Regel die Stücke zusammenhielt und so ein Auslaufen der Form verhütete.



Fig. 2.

Fig. 3.

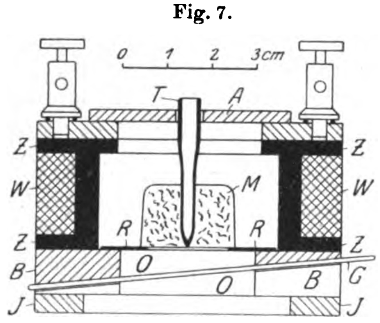
Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

der Oberfläche war bei einer Reihe derartiger Versuche stets in 10 bis 45 Minuten abgeschlossen. Gelegentlich — und zwar wohl dann, wenn die mit Ausdehnung verknüpfte Umwandlung vom Metallinnern gegen die betreffende Stelle der Metallfläche fortschritt — bildeten sich in letzterer Risse, wie die Fig. 6 zeigt. Die sämtlichen wiedergegebenen Aufnahmen sind mit einem Mikrosummar von 42 mm Brennweite bei 36facher Vergrößerung hergestellt. Betrachtet man die Metallfläche nach der Umwandlung mit dem unbewaffneten Auge, so sieht man, daß sie zwar vollkommen blank geblieben (in keiner Weise oxydiert), aber uneben geworden ist, so daß kein scharfes Spiegelbild mehr zustande kommt.

Fig. 7.



Die Temperatur, bei der die Umwandlung begann, ergab sich zu einigen 40°. Um sie genauer festzustellen, wurde die Abkühlungsgeschwindigkeit verzögert. Hierzu diente der in Fig. 7 dargestellte elektrische Ofen.

Auf einem Messingzylinder Z ist die Heizwicklung W (44 Ohm, 3 Amp.) angebracht. Unten ist an den Messingzylinder ein kräftiger Messingboden B geschraubt, in dem sich eine Öffnung O befindet, die etwas kleiner ist als die Bohrung des Messingzylinders Z. In letzteren ist auf das dadurch entstehende Sims ein Glimmerring R gelegt, auf dem das Metallstück M steht. Nach außen ist die Öffnung O in dem Boden B durch eine planparallele Glasplatte G verschlossen, einen Objektträger, der in einer schrägen Rinne mit beiderseitigem Falz eingeschoben ist. Die Neigung der Rinne ist durch Ausprobieren so bestimmt, daß bei scharfer Einstellung auf das Objekt M kein an der Glasplatte G reflektiertes Licht in das Objektiv gelangen kann, wodurch jede Trübung der Bilder vermieden wird. Oben ist der Ofen mit Asbest (A) verschlossen, durch den die für das Thermoelement bestimmte, in das Metallstück M eingeschmolzene Glasröhre T ein Stückchen nach außen ragt. Um Wärmeableitung in den Objekttisch möglichst zu vermeiden, wird unter den Ofen ein Ring I aus hitzebeständigem Isoliermaterial gelegt.

Zur Beobachtung in diesem Ofen wurde das Metall wie oben beschrieben gegossen, bei etwa 70 bis 80° aus der Form genommen und in den auf diese Temperatur vorgewärmten Ofen gebracht. Die Temperatur wurde dann etwa drei Stunden auf rund 72° gehalten. Die vorher glatte Metallfläche zeigte danach zahlreiche kleine Risse und stellenweise Vertiefungen. Letztere ähnelten solchen, wie sie mitunter beim Durchgang der Temperatur durch den unteren Erstarrungspunkt sich bildeten. Die oben beschriebenen Umwandlungserscheinungen traten jedoch nicht ein. Die Veränderung der Oberfläche ist hier wohl darauf zurückzuführen, daß bei der verhältnismäßig nahe dem unteren Erstarrungspunkt gelegenen Temperatur ein Wachsen

der Kristallkörner eintrat. Jedenfalls hätte die spiegelnde Oberfläche bei hinlänglicher Dauer dieser Erwärmung sich in eine der frei, d. h. ohne Anhaften an Glas, erstarrten Oberfläche ähnliche verwandelt, was jedoch nicht als eine allotrope Umwandlung anzusehen wäre. Das Metallstück wurde nunmehr ganz langsam abgekühlt. Dreiviertel Stunden nach Beginn der Abkühlung war die Temperatur auf 51° gesunken, ohne daß eine weitere wahrnehmbare Änderung der Oberfläche eintrat. Nach weiteren 20 Minuten betrug die Temperatur 45° und es begann nun an einigen Stellen, von den bisherigen Oberflächenänderungen sich deutlich unterscheidend [1], die oben beschriebene Umwandlung, die langsam fortschritt und innerhalb $^5/_4$ Stunden die ganze Fläche überzog. Von Beginn der Umwandlung an stieg die Temperatur des Metallstückes innerhalb einer halben Stunde langsam auf 46° und behielt diese auch während der Umwandlung bei, obwohl der durch den elektrischen Ofen fließende Strom auf die Stärke einreguliert war, bei der ein Vorversuch mit einem Bleistück nur eine Temperatur von 41° ergeben hatte. 46° hatte sich aber aus der Abkühlungskurve als Umwandlungstemperatur ergeben. Die direkte mikroskopische Beobachtung liefert also dasselbe Ergebnis wie der thermische Versuch und bestätigt damit unmittelbar die aus diesem gezogenen Schlüsse.

Kühlte man das Metall nach dem Erstarren in kaltem Wasser plötzlich ab, so wurde dadurch die Umwandlung der spiegelnden Fläche sehr beschleunigt, was mit den Beobachtungen von E. Wiedemann (a. a. O.) mittels thermischer Methoden übereinstimmt. Einmal blieb jedoch eine kleine Stelle am Rande spiegelnd und wandelte sich dann bei Zimmertemperatur langsam im Verlauf mehrerer Stunden um. Es blieb also hier das Erstarrungsgefüge zunächst teilweise erhalten, eine beim Abschrecken technischer Metalle vielfach beobachtete Erscheinung.

Die thermischen Methoden lassen darauf schließen, daß bei dem Wiedererwärmen des umgewandelten Metalls eine Rückumwandlung

[1]) Der Unterschied der beiden Arten der Oberflächenänderung ließ sich nach Beendigung des Versuchs sehr deutlich mittels des oben erwähnten binokularen Mikroskops feststellen, wobei als Lichtquelle wieder diffuses Tageslicht diente. Die bei den hohen Temperaturen eingetretene Änderung erscheint wie zahllose kleine, scharf begrenzte Vertiefungen, welche die spiegelnde Fläche unterbrechen. Die bei 46° eingetretene Änderung besteht dagegen aus kleinen und kleinsten flachgewölbten Buckeln und Vertiefungen, die einander wie Wellen einer Wasseroberfläche überlagern und wie diese nur eine Verzerrung, nicht aber Unterbrechung der Spiegelung bewirken. Läßt man das Licht streifend auffallen, so sieht man die erstgenannten Änderungen hell auf dunklem Grunde, läßt man dagegen das Licht so auffallen, daß es von der Gesamtfläche reflektiert wird, so erscheinen sie wie im Metallmikroskop dunkel auf hellem Grunde.

bei der Umwandlungstemperatur bzw. bei einer höheren als diese eintritt. Ich versuchte auch diese Rückumwandlung sichtbar zu machen. Es mußte dies mittels einer spiegelnden Fläche an dem umgewandelten Metall möglich sein. Es gelang auch, ohne zum Polieren greifen zu müssen, durch Gießen auf frisch gespaltenem Glimmer und Ablösen desselben erst nach der Umwandlung eine genügend große derartige Fläche zu erhalten, während sich vom Glas das Metall bei der Umwandlung stets nahezu vollständig ablöste und dann die umgewandelte Fläche zeigte. Der auf Glimmer erhaltene Spiegel des umgewandelten Materials wurde nun langsam bis auf 62° erwärmt, ohne daß eine Änderung der Oberfläche kenntlich geworden wäre. Hatte sich die Rückumwandlung trotzdem vollzogen, so war bei einer nunmehr folgenden Abkühlung eine neuerliche Umwandlung zu erwarten. Dementsprechend wurde nun bis auf 34° abgekühlt, wobei zwar geringe Veränderungen an der Fläche eintraten, ohne daß jedoch in bestimmter Weise feststellbare Umwandlungserscheinungen sich zeigten. Hierauf wurde schnell auf 92° erwärmt und dann wieder abgekühlt. Während der Erwärmung trat keine weitere Änderung der Fläche in Erscheinung. Während der Abkühlung trat sie jedoch ein, nur zeigte der Endzustand eine etwas feinere Struktur als sie sonst die Umwandlung hervorgerufen hatte. Man darf daraus vielleicht schließen, daß die Rückumwandlung zwischen 62 und 92° stattfindet, unmittelbar jedoch nicht nachweisbar ist, sondern erst durch eine neuerliche Umwandlung sich verrät. Dieses Ergebnis würde hinsichtlich der Temperaturgrenzen mit Ergebnissen in Einklang stehen, die E. Wiedemann (a. a. O.) für Rosesches Metall durch Messung der Volumenänderungen erzielte; ich möchte es jedoch nur als ein vorläufiges ansehen.

Ergebnis. Es ist gelungen die Umwandlung einer bei höheren Temperaturen beständigen Modifikation einer Legierung in eine bei niedrigeren Temperaturen beständige mit dem Metallmikroskop zu verfolgen und ihren Verlauf photographisch aufzunehmen [1]). Damit ist eine unmittelbare Bestätigung der aus thermischen Methoden gezogenen mittelbaren Schlüsse gegeben. Ferner ist damit die Möglichkeit eines genaueren Studiums des Mechanismus der Umwandlungen durch weiteren Ausbau der mikrophotographischen Methode geboten. Zu diesem Zwecke sollen die Versuche unter gleichzeitiger Anwendung thermischer Methoden und röntgenspektrographischer Verfahren fortgeführt werden.

[1]) Nahezu alle geschilderten Beobachtungen sind auch photographisch festgehalten worden. Eine Wiedergabe der Aufnahmen würde jedoch zu hohe Kosten verursachen.



Eine einfache wahrscheinlichkeitstheoretische Betrachtung zur allgemeinen Relativitätstheorie.

Von **E. I. Gumbel.**

(Eingegangen am 15. April 1921.)

1. Man habe eine Kugel vom Radius R, auf der n kleine Kreise, im folgenden in Analogie der Bezeichnungsweise des Herrn Pólya (s. unten) Konfetti genannt, mit dem Radius ϱ willkürlich liegen, jedoch derartig, daß nicht zwei einen Punkt gemeinsam haben. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit, daß vom Mittelpunkt eines beliebigen Konfetti ein größter Kreis gezogen werden kann, derartig, daß er auf seinem Weg um die Kugel, kein einziges anderes Konfetti trifft. Besonders interessiert uns der Fall, daß dabei der Radius R der Kugel und die Zahl n der Konfettis sehr groß wird.

Wir betrachten aber nicht das vollständige Problem, das gewisse Ähnlichkeiten mit der kinetischen Theorie der stark komprimierten Gase aufweist, sondern nehmen von vornherein an, daß die Konfettis nicht sehr dicht liegen, so daß man sie als ganz beliebig verteilt annehmen kann. Wenn aber die Konfettis einander auch überdecken können, so sind die Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Konfettis, eine bestimmte Lage einzunehmen, voneinander unabhängig. Dabei nehmen wir eben an, daß die Überdeckungen so selten vorkommen, daß man sie vernachlässigen kann.

Man betrachte zunächst nur zwei Konfettis und berechne die Wahrscheinlichkeit, daß ein vom Mittelpunkt des einen Konfetti ausgehender größter Kreis das andere nicht trifft. Hält man das eine fest, so kann der Mittelpunkt des andern, abgesehen von einer kleinen Kugelkalotte in der Umgebung des ersten, jede Lage auf der Kugel einnehmen. Demnach ist als Maß der möglichen Fälle die Kugeloberfläche zu nehmen. Denn die kleine Kugelkalotte kann gegenüber der Oberfläche der Kugel vernachlässigt werden. Das Maß der möglichen Fälle ist also

$$4\,R^2\pi.$$

Das Maß der günstigen Fälle ist die Lage des Mittelpunktes des zweiten Konfettis auf der ganzen Kugel, abgesehen von einem Gürtel von der Breite $2\,\varrho$. Seine Oberfläche beträgt, wenn man ϱ gegen R vernachlässigt,

$$2\,\varrho\,2\,R\,\pi.$$

Demnach ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein von einem Konfetti ausgehender größter Kreis das andere Konfetti nicht trifft,

$$\frac{4\pi R^2 - 4\pi R\varrho}{4\pi R^2} = 1 - \frac{\varrho}{R}.$$

Hieraus folgt, mit der oben besprochenen Vernachlässigung, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf einen von einem bestimmten Konfetti ausgehenden größten Kreis kein anderes Konfetti zu liegen kommt

$$W_n = \left(1 - \frac{\varrho}{R}\right)^n.$$

Uns interessiert besonders der Fall, daß R und n sehr groß sind. Führt man die Dichte σ der Konfettis ein, so ist

$$n = 4 R^2 \pi \sigma.$$

Wenn aber

$$\varrho \ll R$$

so ist angenähert

$$1 - \frac{\varrho}{R} = e^{-\frac{\varrho}{R}},$$

also die gesuchte Wahrscheinlichkeit

$$W = e^{-4\pi\sigma R\cdot\varrho}.$$

Für den Fall der Ebene hat Herr Pólya das entsprechende Problem unter dem Titel „Zahlentheoretisches und Wahrscheinlichkeitstheoretisches über die Sichtweite im Walde" im Archiv der Mathematik und Physik, 27. Band, Heft 3/4, bereits gelöst.

2. Im folgenden soll unser Problem mit den erwähnten Einschränkungen auch für den Fall einer Kugel im vierdimensionalen Raum betrachtet werden. Die dreidimensionale Oberfläche einer solchen Kugel beträgt

$$2 R^3 \pi^2.$$

Dies ist als Maß der möglichen Fälle zu betrachten. Das Maß der günstigen Fälle ergibt sich, wenn man beachtet, daß der Kreisumfang auch bei einer solchen Kugel

$$2 R \pi$$

ist, durch Berechnung einer viereckigen Röhre von der Länge $2 R\pi$ und der Breite und Höhe 2ϱ als

$$8 \varrho^2 R \pi.$$

Entsprechend der früheren Betrachtung ist demnach die Wahrscheinlichkeit, daß auf einem größten Kreis einer vierdimensionalen Kugel, der von einem dreidimensionalen Konfetti ausgeht, kein anderes Konfetti zu liegen kommt

$$W_n = \left(1 - \frac{8\varrho^2 R\pi}{2 R^3 \pi^2}\right)^n.$$

Bezeichnet man die Dichte der Konfetti mit k, so ist

$$n = k\, 2\, R^3 \pi^2$$

und

$$W_n = \left(1 - \frac{4\,\varrho^2}{R^2\,\pi}\right)^{2\,k\,R\,\pi\,.\,R^2\,\pi}.$$

Daher wird wieder wie oben

$$W = e^{-8\,\varrho^2\,k\,R\,\pi}$$

die gesuchte Wahrscheinlichkeit.

3. Dieses Resultat erlaubt eine für die allgemeine Relativitätstheorie interessante Folgerung. Betrachtet man nämlich die Welt als endlich und zwar speziell als sphärisch, R als ihren Radius, k als die mittlere Dichte der Sterne, ϱ als den mittleren Radius eines Sternes, so ist W die Wahrscheinlichkeit, daß ein von einem Stern ausgehender Lichtstrahl ohne von einem andern Stern verschluckt zu werden, um die ganze Welt herumläuft. Die in der Formel vorkommenden Größen sind natürlich numerisch nicht genau bestimmbar. Nimmt man, um zu einer angenäherten Berechnung zu gelangen, bei der es ja doch nur auf die Zehnerpotenzen ankommt, für ϱ den Radius der Sonne, und nimmt man als Längeneinheit das Lichtjahr, so ist, da der Sonnenradius ungefähr gleich 100 Erdradien ist,

$$\varrho \approx 2 \text{ Lichtsekunden} \approx 6\,.\,10^{-8} \text{ Lichtjahren.}$$

Der Radius der Welt beträgt nach einer Schätzung de Sitters ungefähr 10^{13} Erdbahnradien. Da der Erdbahnradius $150\,.\,10^6$ km beträgt, und da ein Lichtjahr ungefähr 10^{13} km beträgt, so ist $R = 10^8$ Lichtjahre anzunehmen. Was endlich die Dichte der Sterne betrifft, so hat mir Herr Dr. Freundlich mitgeteilt, daß in der Umgebung der Erde sich in einem Würfel von der Lineardimension von 10 Lichtjahren 8 Sterne befinden. Um jedoch zu einer Schätzung für die ganze Welt zu gelangen, müsse man diese Zahl noch mindestens durch 1000 dividieren. Nimmt man demnach als Dichte $k = 10^{-5}$ an, so wird

$$W \approx e^{-\left(10^{-10}\right)} \approx \frac{1}{1 - 10^{-10}} \approx 1,$$

d. h. selbst wenn in den obigen Annahmen noch Fehler in den Zehnerpotenzen vorkommen sollten, so kann man es als sichergestellt betrachten, daß das von einem Stern ausgestrahlte Licht seinen Lauf um die Welt herum vollenden und zum Ausgangspunkt zurückkehren wird. Die dabei gemachten Voraussetzungen sind, daß die Welt angenähert sphärisch und daß das Licht nur durch Auftreffen auf Sterne verschluckt werden kann. Unser Resultat läßt sich folgendermaßen interpretieren: Es ist anzunehmen, daß das von einem Stern ausgehende Lichtbündel sich auf der „entgegengesetzten Seite“ der Welt wieder



sammelt. Dabei ist natürlich angenommen, daß das Zustandekommen des Bildes nicht etwa durch störende Ursachen verhindert wird. Demnach gehört zu einem Stern ein Bildstern. Natürlich werden beide wegen der kolossalen Entfernung von 10^8 Lichtjahren vom Stern zum Bild nicht symmetrisch zueinander liegen. Denn eine bestimmte Lage und Geschwindigkeit des Bildsternes beweist nur, daß der Originalstern vor 10^8 Jahren die symmetrische Lage und gleiche Geschwindigkeit hatte. Auch wird man nicht erwarten dürfen, daß jemals Stern und Bild für uns gleichzeitig sichtbar sind. Wohl aber wird man vermuten können, daß der Bildstern an unserem Firmament wie ein gewöhnlicher Stern erscheinen wird. Gelänge es nachzuweisen, daß ein bestimmter Stern tatsächlich ein Bildstern ist, so wäre damit die Endlichkeit der Welt experimentell bewiesen.

Über den anomalen Zeemaneffekt (Teil I).

Von A. Landé.

(Eingegangen am 16. April 1921.)

Inhalt: § 1. Die inneren Quantenzahlen. § 2. Quantentheorie des normalen Zeemaneffektes. § 3. Räumliche Quantelung, Auswahl- und Polarisationsregel bestimmen die Anzahl der π- und σ-Komponenten. § 4. Die anomalen magnetischen Energieniveaus bestimmen die Lagen. § 5. Das Korrespondenzprinzip bestimmt die Intensitäten.

Die komplizierten Typen des anomalen Zeemaneffekts sind in neuerer Zeit sichergestellt worden besonders durch die schönen Untersuchungen von E. Back im Tübinger Institut, welche Sommerfeld[1]) publiziert hat. Neuerdings hat Back[2]), fußend auf der Rungeschen Regel und Sommerfelds magnetooptischem Zerlegungssatz, konstruktive Gesetzmäßigkeiten aufgedeckt, welche die beobachteten Zeemantypen beherrschen, und zu „Indexregeln" zusammengefaßt, welche es ermöglichen, auch bisher unbeobachtete neue Typen vorauszusagen. Die vorliegende Arbeit soll nun den Bau der anomalen Zeemantypen vom Standpunkte des Kombinationsprinzips und der Quantentheorie aus verständlich machen. Sie endet damit, daß jede einzelne magnetische Zerlegungskomponente einem bestimmten Übergange von einem Quantenzustande des Atoms in einen anderen Quantenzustand zugeordnet wird bzw. aus zwei magnetischen Termen kombiniert wird. Der anomale Zeemaneffekt gibt dadurch eine besonders eindringliche Illustration zum Auswahlprinzip von Rubinowicz und Bohr.

§ 1. Zur Vorbereitung muß kurz auf einige bereits im magnetisch unbeeinflußten Zustande zutage tretenden Eigentümlichkeiten derjenigen Liniengebilde eingegangen werden, die Rydberg als vollständige Dubletts und Tripletts bezeichnet hat. Die Analyse der Serienlinien in Kombinationsterme ergibt nämlich bei den

Dublettlinien.	Triplettlinien.	
einen s-Term	einen s-Term	(1)
zwei p-Terme	drei p-Terme	
zwei d-Terme	drei d-Terme	

Während man nun aus diesem Schema durch Kombination des einen s-Terms mit seinen zwei (bzw. drei) p-Termen in der Hauptserie (s, p) Liniendubletts (bzw. Tripletts) erhält, würde man in der

[1]) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 63, 221, 1920. Atombau u. Spektrallinien. 2. Aufl. S. 541.

[2]) E. Back, Die Naturwissenschaften 9, 199, 1921.

ersten Nebenserie (p, d) durch Kombination aller p-Terme mit ihren d-Termen $2.2 = 4$- (bzw. $3.3 = 9$-)fache Linien erwarten, findet aber in Wirklichkeit nur 3- (bzw. 6-)fache Linien in der ersten Nebenserie, nämlich nur die folgenden Kombinationen[1]):

Vollständige Dubletts.	Vollständige Tripletts.
$(\mathfrak{s}\mathfrak{p}_1)$ $(\mathfrak{s}\mathfrak{p}_2)$	(sp_1) (sp_2) (sp_3)
$(\mathfrak{p}_1\mathfrak{d}_1)$ $(\mathfrak{p}_1\mathfrak{d}_2)$ $(\mathfrak{p}_2\mathfrak{d}_2)$	(p_1d_1) (p_1d_2) (p_1d_3)
	(p_2d_2) (p_2d_3) (p_3d_3)

(2)

In dem Ausfallen der übrigen Kombinationen erblickt Sommerfeld das Wirken eines Auswahlprinzips, welches er zu dem Auswahlprinzip von Rubinowicz und Bohr[2]) in Parallele setzt, indem er den verschiedenen Termen außer ihren azimutalen Quantenzahlen n noch gewisse andere ganze Zahlen k zuordnet, die er „innere" Quantenzahlen nennt (Tabelle 1. Die eingeklammerten Zahlen sind noch nicht durch Beobachtungen bestätigt):

Tabelle 1.

	Dubletts							Tripletts									
Term .	$\mathfrak{s}$	$\mathfrak{p}_1$	$\mathfrak{p}_2$	$\mathfrak{d}_1$	$\mathfrak{d}_2$	$\mathfrak{b}_1$	$\mathfrak{b}_2$	s	p_1	p_2	p_3	d_1	d_2	d_3	b_1	b_2	b_3
n . .	1	2	2	3	3	(4)	(4)	1	2	2	2	3	3	3	(4)	(4)	(4)
k. . .	1	2	1	3	2	(4)	(3)	1	2	1	0	3	2	1	(4)	(3)	(2)

Dann läßt sich nämlich die Tatsache der vollständigen Dubletts und Tripletts, daß nur die Kombinationen (2) in Wirklichkeit vorkommen, einfacher formulieren durch die Auswahlregel:

B. Es werden nur diejenigen Terme kombiniert, deren „innere" Quantenzahlen k sich um 0 oder ± 1 unterscheiden.

§ 2. Wir müssen ferner an die Debye-Sommerfeldsche Theorie des normalen Zeemaneffekts erinnern[3]). Ist n die azimutale

[1]) In der Paschenschen Schreibweise bedeutet P, $\mathfrak{p}$, p den Prinzipal-Term der Einfachlinien, Dubletts, Tripletts, während π eine Parallelkomponente im transversalen Zeemaneffekt angibt.

[2]) A. Rubinowicz, Phys. ZS. **19**, 441, 1918. N. Bohr, Kopenh. Akad. 1918. Die strengere Fassung des Auswahlprinzips von Bohr heißt:

A. Es werden nur die Terme kombiniert, deren azimutale Quantenzahlen n sich um ± 1 unterscheiden. Die weitere Fassung (A′) läßt Änderungen von n um 0 oder ± 1 zu. Das Korrespondenzprinzip verlangt: (A) gilt, wenn nur ein Elektron zum Impuls des Atoms beiträgt, wenn also seine Bahnebene mit der invariablen Atomebene zusammenfällt. (A′) gilt, wenn mehrere gekreuzte Elektronenbahnen zum Gesamtimpuls des Atoms beitragen (vgl. z. B. A. Sommerfeld, l. c., 2. Aufl., S. 536.

[3]) Dadurch brauchen wir in unsere Darstellung Sommerfelds „magnetooptischen Zerlegungssatz" (l. c.) nicht ausdrücklich einzuführen, der bei der Auffindung unserer Resultate wichtig war.

Quantenzahl, so kann die Drehachse des Atoms nur solche Winkel Θ mit der Feldrichtung H bilden, daß

$$m = n . \cos \Theta = \text{ganze Zahl}, \quad |m| \leqq n \tag{3}$$

wird (Sommerfelds räumliche Quantelung). Die zu diesen Stellungen gehörigen magnetischen Störungsenergien E sind

$$E = m . h \omega_0, \quad \text{wo} \quad \omega_0 = \frac{e}{\mu} \frac{H}{4 \pi c}. \tag{4}$$

Führt man statt E die in Einheiten $\omega_0 h$ gemessene Energiegröße e ein, so schreibt sich (4) in der für das Folgende wichtigen Form

$$\frac{\omega}{\omega_0} = m . g \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots + n \text{ mit } g = 1) \tag{4'}$$

mit dem speziellen Proportionalitätsfaktor $g = 1$. Aus dem Korrespondenzprinzip von Bohr bzw. aus der Kopplung von Atom und Äther nach Rubinowicz leitet sich die Auswahl- und Polarisationsregel ab:

C. Die äquatoriale Quantenzahl m darf sich nur um 0 bzw. ± 1 ändern: im ersten Falle entstehen parallel dem Felde H polarisierte (π)-Komponenten, im zweiten Falle senkrecht zum Felde polarisierte (σ)-Komponenten bei transversaler Beobachtung.

Ein Atom im S-Termzustand ($n = 1$) bzw. im P-Termzustand ($n = 2$) kann also nach (3) folgende Werte der äquatorialen Quantenzahl besitzen:

$$\left.\begin{array}{llrrrrr} S\text{-Term } (n = 1) \ldots & & -1 & 0 & +1 & \\ P\text{-Term } (n = 2) \ldots & -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \end{array}\right\} \tag{5}$$

Die nach C. erlaubten Übergänge des S-Termzustandes in den P-Termzustand (Hauptserie) werden also in (5) durch Pfeile zwischen zwei senkrecht untereinander stehenden Stellen (π-Komponenten) bzw. durch 45° nach rechts und links ansteigende Pfeile (σ-Komponenten) dargestellt.

Bildet man noch die magnetischen Störungsenergiedifferenzen zwischen Anfangs- und Endzustand, $\Delta e = e_P - e_S$, so wird bei den erlaubten Übergängen die Abweichung Δe von der Mitte des Aufspaltungsbildes nach (4')

$$\Delta e = 0, \pm 1 \text{ (normales Zeemantriplett).}$$

Wichtig für das Folgende ist, daß hier drei verschiedene Übergänge, entsprechend den drei verschiedenen senkrechten Pfeilen, im Aufspaltungsbilde ein und dieselbe π-Komponente in der Bildmitte verursachen, und auch die beiden σ-Komponenten des normalen Tripletts hier drei verschiedene Entstehungsarten haben, entsprechend

den drei rechtsgeneigten Pfeilen und den drei linksgeneigten Pfeilen in (5). Das ist eine Folge der Beziehung (4') zwischen Impuls m und Energie e unter Vermittlung des einen stets gleichen Faktors $g = 1$ Wir werden sehen, daß im anomalen Zeemaneffekt ein solches Aufeinanderfallen nicht mehr stattfindet, sondern durch Ungültigkeit von $g = 1$ jeder Übergang (Pfeil) zu einer besonders sichtbaren Aufspaltungskomponente führt.

§ 3. Um nun die Struktur[1]) der anomalen Zeemanzerlegungen quantentheoretisch zu behandeln, wollen wir folgende Arbeitshypothese aufstellen, die zwar für die formale Gültigkeit unserer Resultate bedeutungslos ist (man braucht überall statt Quantenzahlen einfach Zahlen zu sagen), für eine speziellere Theorie des Effekts aber von Bedeutung sein kann. Obige Auswahlregel B. geht nämlich in das Auswahlprinzip A'. für gekreuzte Elektronenbahnen über, wenn wir die hypothetischen „inneren" Quantenzahlen k (Tabelle 1) ansprechen als die azimutalen Quantenzahlen des Atoms als Ganzes in seiner invariablen Ebene (im Gegensatz zu der „äußeren" azimutalen Quantenzahl des einen springenden äußeren Elektrons). Existiert nun ein Feld H, so kann die Atomachse noch verschiedene Winkel Θ mit der Feldrichtung bilden. Bezeichnet man demnach die Projektion des Impulsvektors k auf die Feldrichtung H als äquatorialen Impuls, so muß die äquatoriale Quantenzahl m gleich oder kleiner sein als die Quantenzahl k

$$|m| \leqq k, \tag{6}$$

und man erwartet für m die obige Auswahl- und Polarisationsregel C. von Rubinowicz und Bohr im Magnetfelde.

Während jedoch die übliche räumliche Quantelung im Magnetfelde ganzzahlige Werte für m allein zuläßt, muß man sich hier (Begründung in Teil II) mit rationalen Brüchen für m zufrieden geben, die aber wegen C. im Abstande ± 1 aufeinanderfolgen müssen. Wegen der Symmetrie von $+$ und $-$ für m kommt deshalb als einzige Folge gebrochener Zahlen die Wertereihe:

$$m = \pm \frac{1}{2}, \quad \pm \frac{3}{2}, \dots \pm \frac{2k-1}{2} \tag{7}$$

in Betracht, neben der anderen Wertereihe

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \pm k. \tag{7'}$$

---

[1]) Die Forderung der magnetischen Aufspaltung, der Terme ist gestellt worden von T. v. Lohuizen, Amst. Akad., Mai 1919. Siehe auch J. Krönert, Dissertation München 1920 und A. Sommerfeld, l. c.

Wir werden sehen, daß die erstere Alternative bei den Dublett-, die letztere bei den Triplett-Aufspaltungsbildern in Erscheinung tritt.

Mit Hilfe von A., B., C. und (7), (7') läßt sich dann die ganze Mannigfaltigkeit der komplizierten Zeemanzerlegungen beherrschen, wenn man noch den Proportionalitätsfaktor g [vgl. (4')] zwischen dem äquatorialen Impuls m und der magnetischen Störungsenergie e kennt in der Beziehung:

$$e = m \cdot g. \tag{8}$$

Aber auch ohne Kenntnis der Einzelwerte g ist jetzt bereits die Anzahl der π- und σ-Komponenten in jedem Aufspaltungstyp bestimmt auf Grund der Quantenzahlen n und k der Taballe 1. Versteht man z. B. unter g' den unbekannten g-Wert für den Term $\mathfrak{s}$ ($n = 1$, $k = 1$) und g'' für $\mathfrak{p}_1$ ($n = 2$, $k = 2$), so werden die magnetischen Energieniveaus für diese Terme nach (7) [vgl. (5)]

$$\left.\begin{array}{lcccc} \mathfrak{s}\text{-Term} \ldots & & -\frac{1}{2}g' & +\frac{1}{2}g' & \\ \mathfrak{p}_1\text{-Term} \ldots & -\frac{3}{2}g'' & -\frac{1}{2}g'' & +\frac{1}{2}g'' & +\frac{3}{2}g'' \end{array}\right\} \tag{5'}$$

Man hat also im Aufspaltungsbild der Linie ($\mathfrak{s}\,\mathfrak{p}_1$) Na-$D_2$-Linie zwei π-Komponenten [senkrechte Pfeile in (5')] bei $\pm(\frac{1}{2}g' - \frac{1}{2}g'')$, zwei σ-Komponenten (schräge Pfeile) bei $\pm(\frac{1}{2}g' - \frac{3}{2}g'')$ und zwei σ-Komponenten bei $\pm(\frac{1}{2}g' + \frac{1}{2}g'')$.

§ 4. Die Analyse der Zeemanbilder führt, wie wir nachher durch Synthese bestätigen werden, zu folgender Berechnungsart der Aufspaltungsfaktoren g. Wir wollen unter $\bar{m}$ den bei $k = n$ vorkommenden Maximalwert von m verstehen, also bei den

$$\left.\begin{array}{ccc} \text{Einfachlinien} & \text{Dubletts} & \text{Tripletts} \\ \bar{m} = n & \bar{m} = (2n-1):2 & \bar{m} = n \\ \multicolumn{3}{c}{\text{(Atomachse parallel dem Felde, siehe Teil II)}} \end{array}\right\} \tag{9}$$

Bei den Einfachlinientermen, bei denen ja stets $k = n$ ist, setzen wir dann

$$m \cdot g = k, \tag{10}$$

woraus wegen (9) folgt:

$$g = 1 \tag{10'}$$

[wie schon in (4') festgestellt, so daß (10) gerechtfertigt ist]. Es zeigt sich, daß bei den Dubletternien ebenfalls (10) gilt:

$$\bar{m} \cdot g = k, \tag{11}$$

woraus wegen (9) folgt:

$$g = \frac{2k}{2n-1}, \tag{11'}$$

mit den Einzelwerten:

Term	$\mathfrak{s}$	$\mathfrak{p}_1$	$\mathfrak{p}_2$	$\mathfrak{d}_1$	$\mathfrak{d}_2$	b_1	b_2
g	$2/1$	$4/3$	$2/3$	$6/5$	$4/5$	$(8/7)$	$(6/7)$

(11″)

Es zeigt sich dagegen bei den Triplettermen, daß hier das Produkt $\overline{m}.g$ nicht $= k$ ist, sondern je nach dem Term verschiedene Werte hat, die in der folgenden Tabelle (12) zusammengestellt sind, und aus der sich in jedem Einzelfalle der Faktor g berechnet (12′).

$$\left.\begin{array}{llll} \text{Für } & k = n, & k = n-1, & k = n-2 \\ \overline{m}.g = & k+1, & k+1+\frac{1}{n-1}, & k+\frac{k}{n-1} \end{array}\right\} \tag{12}$$

mit den Einzelwerten:

Term	s	p_1	p_2	p_3	d_1	d_2	d_3	b_1	b_2	b_3
g	$2/1$	$3/2$	$3/2$	$0/1$	$4/3$	$7/6$	$1/2$	$(5/4)$	$(13/12)$	$(2/3)$

(12′)

Aus (7), (7′), (11), (12) folgt also, daß die Störungsenergien e folgende Wertmöglichkeiten $m.g$ besitzen:

Tabelle 2.

	n	$k \backslash m$	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$	$\pm 5/2$		n	$k \backslash m$	0	± 1	± 2	± 3
$\mathfrak{s}$	1	1	$\pm 1/1$	—	—	s	1	1	0	$\pm 2/1$	—	—
$\mathfrak{p}_1$	2	2	$\pm 2/3$	$\pm 6/3$	—	p_1	2	2	0	$\pm 3/2$	$\pm 6/2$	—
$\mathfrak{p}_2$	2	1	$\pm 1/3$	—	—	p_2	2	1	0	$\pm 3/2$	—	—
—	—	—	—	—	—	p_3	2	0	0	—	—	—
$\mathfrak{d}_1$	3	3	$\pm 3/5$	$\pm 9/5$	$\pm 15/5$	d_1	3	3	0	$\pm 4/3$	$\pm 8/3$	$\pm 12/3$
$\mathfrak{d}_2$	3	2	$\pm 2/5$	$\pm 6/5$	—	d_2	3	2	0	$\pm 7/6$	$\pm 14/6$	—
—	—	—	—	—	—	d_3	3	1	0	$\pm 1/2$	—	—

Diese Tabelle entspricht ganz dem, was Sommerfeld (l. c.) als ideale Forderung für eine Tabelle magnetischer Energieniveaus postuliert hat. Nur kommen bei den Triplett-d-Termen neben dem Nenner 3 auch die Nenner 2 und 6 vor [entgegen der Aussage[1]) des

[1]) Sommerfeld (l. c.) hat bereits durch Anwendung seines magneto-optischen Zerlegungssatzes erkannt, daß bei den Dubletts die Termnenner $2n-1$, bei den Tripletts die Termnenner n auftreten, und hat diese Tatsache als ein „Zahlenmysterium" bezeichnet. Bei uns ist dies eine Folge der im Teil II zu begründenden Gleichung $\overline{m}.g = k$ bzw. $\overline{m}.g =$ (Gl. 12). Speziell die drei Gesetze (12) werden wir im Teil II als Ausschnitt aus einer größeren Gesamtheit von Gesetzen erkennen, welche auch die beim Neon auftretenden neuartigen Aufspaltungen und die sogenannten Einfachterme beim Hg-Spektrum beherrschen, wobei alle diese Gesetze durch eine einheitliche Formel umfaßt werden, zu der die Dublettaufspaltungen mit gehören.

$$\begin{array}{l|cccc}
\mathfrak{s} & & -\frac{1}{1} & +\frac{1}{1} & \\
\mathfrak{p}_1 & -\frac{6}{3} & -\frac{2}{3} & +\frac{2}{3} & +\frac{6}{3}
\end{array}
\qquad
(\mathfrak{s}\,\mathfrak{p}_1)\ \frac{(1)\quad 3\quad 5}{3}$$

$$\begin{array}{l|cc}
\mathfrak{s} & -\frac{1}{1} & +\frac{1}{1} \\
\mathfrak{p}_2 & -\frac{1}{3} & +\frac{1}{3}
\end{array}
\qquad
(\mathfrak{s}\,\mathfrak{p}_2)\ \frac{(2)\quad 4}{3}$$

$$\begin{array}{l|cccc}
\mathfrak{p}_1 & -\frac{6}{3} & -\frac{2}{3} & +\frac{2}{3} & +\frac{6}{3} \\
\mathfrak{d}_2 & -\frac{6}{5} & -\frac{2}{5} & +\frac{2}{5} & +\frac{6}{5}
\end{array}
\qquad
(\mathfrak{p}_1\mathfrak{d}_2)\ \frac{(4)\quad 8\quad (12)\quad 16\quad 24}{15}$$

$$\begin{array}{l|cccc}
\mathfrak{p}_2 & & -\frac{1}{3} & +\frac{1}{3} & \\
\mathfrak{d}_2 & -\frac{6}{5} & -\frac{2}{5} & +\frac{2}{5} & +\frac{6}{5}
\end{array}
\qquad
(\mathfrak{p}_2\mathfrak{d}_2)\ \frac{(1)\quad 11\quad 13}{15}$$

$$\begin{array}{l|cccccc}
\mathfrak{p}_1 & & -\frac{6}{3} & -\frac{2}{3} & +\frac{2}{3} & +\frac{6}{3} & \\
\mathfrak{d}_1 & -\frac{15}{5} & -\frac{9}{5} & -\frac{3}{5} & +\frac{3}{5} & +\frac{9}{5} & +\frac{15}{5}
\end{array}
\qquad
(\mathfrak{p}_1\mathfrak{d}_1)\ \frac{(1)\quad (3)\quad 15\quad 17\quad 19\quad 21}{15}$$

$$\begin{array}{l|ccccc}
s & & -2 & 0 & +2 & \\
p_1 & -\frac{6}{2} & -\frac{3}{2} & 0 & +\frac{3}{2} & +\frac{6}{2}
\end{array}
\qquad
(s\,p_1)\ \frac{(0)\quad (1)\quad 2\quad 3\quad 4}{2}$$

$$\begin{array}{l|ccc}
s & -2 & 0 & +2 \\
p_2 & -\frac{3}{2} & 0 & +\frac{3}{2}
\end{array}
\qquad
(s\,p_2)\ \frac{(1)\quad 3\quad 4}{2}$$

$$\begin{array}{l|ccc}
s & -2 & 0 & +2 \\
p_3 & & 0 &
\end{array}
\qquad
(s\,p_3)\ \frac{(0)\quad 4}{2}$$

$$\begin{array}{l|ccccc}
p_1 & -\frac{6}{2} & -\frac{3}{2} & 0 & +\frac{3}{2} & +\frac{6}{2} \\
d_3 & & -\frac{1}{2} & 0 & +\frac{1}{2} &
\end{array}
\qquad
(p_1 d_3)\ \frac{(0)\quad 1\quad (2)\quad 3\quad 5}{2}$$

$$\begin{array}{l|ccc}
p_2 & -\frac{3}{2} & 0 & +\frac{3}{2} \\
d_3 & -\frac{1}{2} & 0 & +\frac{1}{2}
\end{array}
\qquad
(p_2 d_3)\ \frac{1\quad (2)\quad 3}{2}$$

$$\begin{array}{l|ccc}
p_3 & & 0 & \\
d_3 & -\frac{1}{2} & 0 & +\frac{1}{2}
\end{array}
\qquad
(p_3 d_3)\ \frac{(0)\quad 1}{2}$$

$$\begin{array}{l|ccccc}
p_1 & -\frac{6}{2} & -\frac{3}{2} & 0 & +\frac{3}{2} & +\frac{6}{2} \\
d_2 & -\frac{14}{6} & -\frac{7}{6} & 0 & +\frac{7}{6} & +\frac{14}{6}
\end{array}
\qquad
(p_1 d_2)\ \frac{(2)\quad (4)\quad 5\quad 7\quad 9\quad 11}{6}$$

$$\begin{array}{l|ccccc}
p_2 & & -\frac{3}{2} & 0 & +\frac{3}{2} & \\
d_2 & -\frac{14}{6} & -\frac{7}{6} & 0 & +\frac{7}{6} & +\frac{14}{6}
\end{array}
\qquad
(p_2 d_2)\ \frac{(0)\quad (2)\quad 5\quad 7\quad 9}{6}$$

$$\begin{array}{l|ccccccc}
p_1 & & -\frac{6}{2} & -\frac{3}{2} & 0 & +\frac{3}{2} & +\frac{6}{2} & \\
d_1 & -\frac{12}{3} & -\frac{8}{3} & -\frac{4}{3} & 0 & +\frac{4}{3} & +\frac{8}{3} & +\frac{12}{3}
\end{array}
\qquad
(p_1 d_1)\ \frac{(0)\quad (1)\quad (2)\quad 6\quad 7\quad 8\quad 9\quad 10}{6}$$

„Zahlenmysteriums“], eine Folge der z. T. gebrochenen Werte von $\bar{m}.g$ in (12).

Die zu beobachtenden magnetischen Aufspaltungen $\varDelta e$ erhält man dann als Differenz der beiden e-Werte des Anfangs- und Endterms, während Zulässigkeit und Polarisation der betreffenden Komponente durch C. geregelt ist.

In der folgenden Zusammenstellung sind dementsprechend in der ersten Zeile die Werte von $e = m.g$ für den Endzustand, in der zweiten Zeile für den Anfangszustand hingeschrieben. Senkrecht untereinander stehen wie in (5) die Terme mit gleicher äquatorialer Quantenzahl m; horizontale Nachbarn haben ein um ± 1 voneinander abweichendes m. Man denke sich nun wie in (5) von der ersten Zeile zur zweiten Pfeile gezeichnet, und zwar 1. zwischen zwei senkrecht übereinanderstehenden Stellen (Übergänge mit π-Polarisation) und 2. um 45° geneigte Pfeile zwischen je zwei Stellen, deren m sich um $+1$ bzw. -1 unterscheiden (Übergänge mit σ-Polarisation). Die so erhaltenen Übergänge geben nun in der Tat eindeutig und lückenlos alle beobachteten Aufspaltungsbilder wieder. Letztere sind in der dritten Zeile angeschrieben, und zwar die π-Komponenten eingeklammert, die σ-Komponenten ohne Klammern. Diese Zahlen sind noch mit $\pm$ versehen zu denken und durch den Rungeschen Nenner zu dividieren, der unter dem Bruchstriche steht. Z. B. gibt die Linie ($\mathfrak{s}\,\mathfrak{p}_1$), d. i. die Na-$D_2$-Linie,

$$\pi\text{-Komponenten bei } \left(+\frac{1}{1}\right)-\left(+\frac{2}{3}\right) \text{ und } \left(-\frac{1}{1}\right)-\left(-\frac{2}{3}\right)$$

$$\sigma\text{-Komponenten bei } \left(+\frac{1}{1}\right)-\left(+\frac{6}{3}\right) \text{ und } \left(-\frac{1}{1}\right)-\left(-\frac{6}{3}\right)$$

$$\sigma\text{-Komponenten bei } \left(+\frac{1}{1}\right)-\left(-\frac{2}{3}\right) \text{ und } \left(-\frac{1}{1}\right)-\left(+\frac{2}{3}\right)$$

die man in der dritten Zeile wiederfindet.

Bei den Triplettlinien ($s p_2$), ($p_2 d_3$), ($p_1 d_2$) werden π-Komponenten in der Bildmitte nicht beobachtet. Bei den entsprechenden Übergängen (in dem Schema punktiert) bleibt außer der inneren äquatorialen Quantenzahl $m = 0 = m'$ auch die innere Quantenzahl k ungeändert, und wir müssen deshalb als Zusatz zu C. noch verlangen;

C'. Übergänge, bei denen $m = 0$ und $m' = 0$ und gleichzeitig $k - k' = 0$ ist, haben verschwindende Intensität.

Diese Zusatzregel wird vom Korrespondenzprinzip gefordert (s. u. § 5).

Zusammenfassend können wir die Lage $\varDelta e$ der Zeemankomponenten bei den verschiedenen Typen durch (13) darstellen:

$$\left.\begin{array}{lll}
\textbf{Einfachlinien} & \textbf{Dublettlinien} & \textbf{Triplettlinien} \\
m = 0, \pm 1, \ldots \pm k & m = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \ldots \pm\frac{2k-1}{2} & m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \pm k \\
k = n & k = n,\ n-1 & k = n,\ n-1,\ n-2 \\
 & \text{bzw. } k = n = 1 & \text{bzw. } k = n = 1 \\
n = 1, 2, \ldots \infty & n = 1, 2, \ldots \infty & n = 1, 2, \ldots \infty \\
m \,.\, g = k & \bar{m} \,.\, g = k & \bar{m} \,.\, g = \text{Gl. (12)} \\
\multicolumn{2}{l}{\left\{\begin{array}{l}
\text{A. } n - n' = +1, -1 \\
\text{B. } k - k' = 0, +1, -1 \\
\text{C. } m - m' = \left\{\begin{array}{l} 0 \ (\pi\text{-Komponenten}) \\ \pm 1 \ (\sigma\text{-Komponenten}) \end{array}\right. \\
\text{C}'.\ \text{Die Kombination } k - k' = 0,\ m = 0,\ m' = 0 \text{ fällt aus.}
\end{array}\right.} & \boxed{\Delta e = m g - m' g'}
\end{array}\right\} \quad (13)$$

Einen bestimmten Zeemantyp erhält man bei festen n, n', k, k' durch Variation von m, m'.

Die Erklärung der anomalen Zeemantypen ist also reduziert auf das Problem der anomalen Grundfaktoren g, die man nach (4) auffassen kann als scheinbar anomale Werte von ε/μ, siehe Teil II[1]).

Auf Grund von (13) bzw. nach Analogie des Schemas S. 237 kann man unter anderem folgende Voraussagen über bisher unbeobachtete

Tabelle 3.

$\mathfrak{d}_1 b_2$	(6) 12 (18) 24 (30) 36 48 60	35
$\mathfrak{d}_1 b_1$	(1) (3) (5) 35 37 39 41 43 45	35
$\mathfrak{d}_2 b_2$	(1) (3) 27 29 31 33	35
$\mathfrak{s}\,\mathfrak{d}_2$	1 (3) 7	5
$d_1 b_1$	(0) (1) (2) (3) 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18	12
$s\, d_2$	(0) 2 (5) 7	6
$s\, d_3$	3 (9) 12	6

[1]) Z. B. hat der s-Term der Dubletts und Tripletts den Faktor $g = 2$, d. h. eine scheinbare Verdoppelung von ε/μ. Damit hängt wohl das gänzlich unverständliche Ergebnis zusammen, daß die ε/μ-Bestimmung aus dem magnetisch-mechanischen Fundamentaleffekt von Einstein und de Haas (Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 152, 1915) einen verdoppelten ε/μ-Wert ergibt. Vgl. S. J. Barnett, Phys. Rev. **6**, 239, 1915; **10**, 7, 1917; J. G. Stewart, Phys. Rev. **11**, 100, 1918; Emil Beck, Ann. d. Phys. **60**, 109, 1919.

Zeemantypen machen: für die Aufspaltungsbilder der Bergmannserien (db) und für Starks „diffuse Hauptserie“ (sd). Von den sechs Typen (bd) ist nur der von ($b_1 d_1$) explizit hingeschrieben. Im Teil II folgen entsprechende Betrachtungen über das Spektrum von Hg und Ne.

§ 5. Hinsichtlich der Intensitäten bemerken wir, daß von den unzerspaltenen Linien (2) diejenigen die stärksten sind [Hauptlinien, in (2) unterstrichen], bei denen außer der Abnahme von n um 1 auch k um 1 abnimmt, daß dagegen die Linien, bei denen k ungeändert bleibt oder um 1 zunimmt, schwächer sind (Satelliten). Diesen Tatbestand würde man nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip erwarten, wenn man das aus gekreuzten Bahnen bestehende Atom repräsentiert durch ein Elektron, welches in der invariablen Atomebene mit dem Kreisbahnradius c zirkuliert, und ein zweites Elektron, welches mit geringerer Amplitude a axial schwingt ($a < c$).

Dasselbe Ersatzmodell im Magnetfeld ($\mathfrak{H} \parallel z$) mit der äquatorialen Komponente $m = k . \cos \Theta$ hat dann als Mittelwerte der Amplituden x und z

$$\left.\begin{aligned} &\text{parallel zum Feld } \bar{z} = c . \sin \Theta + a . \cos \Theta \\ &\text{senkrecht zum Feld } \bar{x} = c . \sqrt{\frac{1 + \cos^2 \Theta}{2}} + a . \sin \Theta \end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Daraus liest man nach Bohrs Korrespondenzprinzip ab: „Die Stärke einer π-Komponente ist proportional zu $\bar{z}(\Theta)$, die einer σ-Komponente zu $\bar{x}(\Theta)$, wobei Θ ein mittlerer Wert zwischen den Neigungen Θ' und Θ'' der Atomachse gegen die Feldrichtung im Anfangs- und Endzustand ist.“ Da im allgemeinen $c > a$ anzunehmen ist, also das c-Glied in (14) maßgebend ist, gilt qualitativ: Diejenigen π-Komponenten sind die stärksten, die bei quer zum Feld gestellter Atomachse entstehen; diejenigen σ-Komponenten sind die stärksten, bei deren Entstehung die Atomachse möglichst parallel zum Feld zeigt. Oder auf das Schema S. 237 angewandt:

Diejenigen π-Komponenten sind die stärksten, welche durch Pfeile in der Mitte des Übergangsschemas dargestellt werden; diejenigen σ-Komponenten sind die stärksten, welche durch Pfeile am rechten und linken Rande des Übergangsschemas dargestellt werden. Nur wenn $k' - k'' = 0$ ist, muß der Ersatzstrahler verschwindende zirkulare Amplitude $c = 0$ haben, so daß dann das a-Glied allein maßgebend ist und eine Umkehrung der Abhängigkeit von Θ eintritt. Ist dazu noch $m' = 0 = m''$, d. h. $\Theta = 90^0$, so wird $\bar{z} = 0$, wodurch die obige Zusatzregel C' ihre Begründung findet. Diese Folgerung

aus dem Korrespondenzprinzip bestätigt sich nun sehr gut, wie man durch Vergleich mit den bei Sommerfeld, 2. Aufl., reproduzierten Figuren der verschiedenen Zeemantypen sieht.

Zusammenfassung. Die Quantentheorie des normalen Zeemaneffekts (Sommerfeld, Debye) verlangt eine Reihe bestimmter Richtungen der Atomachsen gegen die magnetische Feldrichtung (Quantelung des äquatorialen Impulses). Da nun bei den Einfachlinien die äquatorialen Impulse mit den magnetischen Energien durch einen einzigen konstanten Faktor zusammenhängen, entstehen bei allen erlaubten Impulsquantensprüngen stets wieder die gleichen Energiesprünge (normales Triplett). Bei den Dublett- und Triplettlinien hat dagegen jener Proportionalitätsfaktor bei den verschiedenen Termen verschiedene Einzelwerte. Die erlaubten Impulsquantensprünge führen daher zu einer Reihe verschiedener Energiesprünge, die in den anomalen Zeemanbildern nebeneinander daliegend zur Beobachtung gelangen. Jede beobachtete π- und σ-Komponente wird einem bestimmten Übergange der azimutalen Quantenzahl n, der „inneren" Quantenzahl k und ihrer äquatorialen Komponente m zugeordnet. Ferner werden einige Voraussagen über die bisher nicht beobachteten Zeemantypen der Bergmannserie und Starks „diffuser Hauptserie" gemacht. Das Problem des anomalen Zeemaneffekts ist dadurch auf die Frage nach der Herkunft dieses variablen Faktors zurückgeführt, den man formal als anomalen ε/μ-Wert auffassen kann.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik.

Über Berührungselektrizität im Hochvakuum.

Von **Alfred Coehn** und **Albert Lotz.**

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1921.)

1. Der Mechanismus des ältesten aller bekannten elektrischen Versuche — der Elektrizitätserregung bei der Berührung zweier Nichtleiter — hat auch durch die so erheblich erweiterte Kenntnis von der Struktur der Materie und von den Beziehungen zwischen Materie und Elektrizität keine befriedigende Deutung gefunden. Die für dieses Erscheinungsgebiet erkannte Gesetzmäßigkeit, das Ladungsgesetz für Dielektrika[1]), nach welchem Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante sich positiv laden bei Berührung mit Stoffen von kleinerer Dielektrizitätskonstante, hat sich zwar, soweit reine Dielektrika in Betracht kommen, als ausnahmslos gültig erwiesen; die Ursache aber, welche Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante veranlaßt, Elektronen an Stoffe von kleinerer Dielektrizitätskonstante abzugeben, bleibt unbekannt.

Der Mechanismus dieser Ladungserscheinungen ist offenbar als wesentlich verschieden anzusehen von demjenigen, der den galvanischen Elementen zugrunde liegt. „Die Aufladung der Nichtleiter gegeneinander ist ein Phänomen sui generis, dessen Ursache vermutlich nicht auf Ionen zurückzuführen ist. Es sei hier daran erinnert, daß Boltzmann[2]) es für angezeigt hält, den Erscheinungen des Galvanismus als wesensverschieden diejenigen des Guerickismus gegenüberzustellen. Beiden würde ein anderer Nullpunkt der Potentialdifferenz bei der Berührung verschiedener Stoffe entsprechen: der eine, dessen Lage durch die Lösungstension und Ionenkonzentration gemäß der Nernstschen Formel bestimmt ist, der andere, der gegeben ist bei Gleichheit der Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Stoffe“[3]).

Dementsprechend haben die Versuche, die gegenseitige Aufladung von Nichtleitern auf reine Ionenwirkung zurückzuführen, nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt. Nach Knoblauch[4]) sollten diese Ionen einer den Stoffen adhärierenden Feuchtigkeits-

---

[1]) A. Coehn, Ann. d. Phys. **64**, 217, 1898; A. Coehn und U. Raydt, Ann. d. Phys. **30**, 777, 1909.

[2]) Boltzmann, Vorlesungen über Maxwells Theorie, I, S. 78 u. 110, 1891.

[3]) Coehn, Artikel „Strömungsströme“ im Handwörterbuch der Naturwissenschaften, IX, S. 842. Vgl. auch die Bestätigung dieser Ansicht durch Freundlich u. Rona, Ber. d. Berl. Akad. 1920, S. 397.

[4]) O. Knoblauch, ZS. f. phys. Chem. **39**, 225, 1902.



schicht entstammen, in der die Isolatoren spurenweise gelöst und in Lösung dissoziiert wären. Infolge der gegenseitigen Diffusion soll dann eine aus der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten nach Nernst ableitbare Potentialdifferenz entstehen. Nach dieser Deutung müßte aber die erzeugte Potentialdifferenz abhängig sein von der Zeitdauer der Berührung. Dieser Einwand fiele fort, wenn man von der Annahme ausginge, daß die Ionen in der Gas- oder Feuchtigkeitsschicht der Berührungsstelle einen für die beiden angrenzenden Stoffe verschiedenen Teilungskoeffizienten haben [1]). Im ersten Falle wären die Isolatoren die Ionenbildner und die Feuchtigkeitsschicht das Lösungsmittel, im zweiten die Gas- oder Feuchtigkeitsschicht die Quelle der Ionen und die Isolatoren dienten als Lösungsmittel. Nach beiden Deutungen würde die Aufladung ausbleiben müssen, wenn die reinen Oberflächen der Isolatoren ohne Gas- und Feuchtigkeitsschicht zur Berührung gelangen.

Nernst [2]) weist darauf, daß man zur Deutung den sich berührenden Stoffen auch beide Rollen — als Ionenbildner und als Lösungsmittel — zuschreiben kann, indem die Dielektrika selbst als gegenseitig ineinander lösliche Elektrolyte aufgefaßt werden, von denen jedes Ion einen spezifischen Teilungskoeffizienten in den beiden Stoffen hat, was zur Ausbildung einer Potentialdifferenz führen muß. Nernst betont aber zugleich die Schwierigkeit, daß wir hier über die Natur der Ionen noch gar nichts wissen. Wie sollte man sich auch wohl die Bildung von Ionen bei der Aufladung durch Berühren von Diamant mit Paraffin vorzustellen haben?

Von ganz anderer Grundlage aus — und zwar im Einklange mit der oben (vgl. das Zitat Anm. 3, S. 242) ausgesprochenen Ansicht von der fundamentalen Verschiedenheit der hier in Betracht gezogenen und der galvanischen Erscheinungen — deutet Lenard [3]) das Ladungsgesetz für Dielektrika. Er nimmt an, daß infolge der — als elektrischer Natur anzusehenden — molekularen Kräfte in der Oberfläche der Flüssigkeiten und der bei ihrer Erstarrung entstehenden festen Körper sich eine solche Verteilung der Ladung ausbildet, daß die negative Ladung nach außen gerichtet ist. Bei höherer Dielektrizitätskonstante des Stoffes wird diese negative Ladung von der darunter befindlichen positiven weniger (infolge kleinerer Feldstärke) festgehalten, als bei kleinerer Dielektrizitätskonstante. Lenard führt aus, wie unter diesen Umständen durch Berührung und Trennung der beiden

[1]) A. Coehn, Ann. d. Phys. 66, 1193, 1898.
[2]) W. Nernst, Theoret. Chemie, 7. Aufl., S. 802, 1913.
[3]) P. Lenard, Ann. d. Phys. 47, 413, 1915.

Stoffe die dem Ladungsgesetz entsprechende Verteilung der Elektrizitäten zustande kommen kann.

Für die Ausbildung einer Theorie der Aufladung von Nichtleitern gegeneinander erscheint in jedem Falle von grundlegender Bedeutung die Beantwortung der Frage, ob beim Zustandekommen der Aufladung adhärierende Oberflächenschichten von Feuchtigkeit oder Gasen mitwirken. Es sollen daher im folgenden die berührungselektrischen Erscheinungen zunächst bei Nichtleitern unter Anwendung der am weitesten führenden Hilfsmittel der Vakuumtechnik untersucht werden (§ 2—8). Ein zweiter Teil (§ 9—14) wird die Aufladung fester Dielektrika gegen Metalle behandeln.

Die Aufladung fester Dielektrika gegeneinander.

2. Feste Dielektrika mit Hilfe mechanischer oder magnetischer Vorrichtungen im Hochvakuum zur Berührung und Trennung zu bringen, „aneinanderzureiben", erwies sich als unausführbar, da das zum Entfernen der letzten Spuren von Feuchtigkeit bzw. von Gasen erforderliche Erhitzen der Apparatteile auf Rotglut dabei nicht möglich war. Als zweckmäßig bewährte sich schließlich eine sehr einfache Anordnung, bei der das evakuierte Gefäß selbst den geriebenen Stoff darstellte, während man den anderen Stoff, der zumeist Pulverform bekam, durch Neigen des Gefäßes an der Innenwand entlang gleiten lassen konnte. Der erste Stoff, der des Gefäßes, blieb also während der endgültigen Versuche stets von gleicher Beschaffenheit; gegen ihn wurde die Aufladung einer Anzahl anderer geprüft.

Bei der Auswahl des zu verwendenden Gefäßmaterials kam es darauf an, ein solches zu finden, das verhältnismäßig hohe Temperaturen (Rotglut) aushält ohne zu erweichen und dessen Oberflächenleitfähigkeit möglichst gering ist. Von den auf diese Eigenschaften hin untersuchten Gläsern eignet sich besonders das „Felsenglas" von Schott, dessen Zähigkeit bei Rotglut noch genügt, um in Form von Röhren luftleer den Atmosphärendruck auszuhalten. Seine Oberflächenleitfähigkeit ist im Verhältnis zu der anderer Glassorten klein, jedoch noch immer so deutlich bemerkbar, daß sie quantitative Messungen erschwert.

Für die Auswahl der anderen Stoffe war maßgebend, daß sie Trocknung bei Rotglut vertragen, ohne daß ihre Eigenschaften sich ändern. Es kommen also nur Stoffe von sehr kleinem Dampfdruck in Frage, deren Schmelzpunkt bei heller Rotglut liegt und die beim Glühen keine chemische Veränderung erleiden. So scheiden von



vornherein Sulfate, Carbonate, wasserhaltige Silikate und ähnliche Stoffe aus; die Auswahl ist in der Hauptsache auf Silikate und Oxyde beschränkt. Diese Stoffe wurden auf ihre Eignung für die definitiven Versuche geprüft, d. h. es wurde zunächst in Anwesenheit von Luft festgestellt, ob die Aufladung, die sie bei gewöhnlicher Temperatur gegen Glas geben, sich nach längerem Verweilen bei Rotglut als verändert erweist. Nur Stoffe, die vor und nach dem Glühen solche Änderung nicht zeigen — also keine Änderung der Struktur und damit der Dielektrizitätskonstante erfahren haben — wurden für die endgültigen Versuche benutzt.

Der Vorprüfung wurden folgende Stoffe, die einigermaßen rein zur Verfügung stehen, unterworfen: Zirkon, Quarzsand, Schmirgel, Turmalin, Orthoklas, Pyromorphit, Apatit, Topas, Diamant, Carborundum und Sidotblende (aus der Chininfabrik Braunschweig, Cu-haltig).

Diese Stoffe wurden gepulvert und jeder für sich zu 1 bis 2 ccm in ein Felsenglasrohr gebracht, im Trockenschrank 24 Stunden auf 130 bis 140° erwärmt und dabei mit angesetzten Phosphorpentoxydgefäßen getrocknet. Noch heiß wurden die Rohre abgeschmolzen und nach dem Erkalten wurde die Aufladung, die Pulver und Felsenglas gegeneinander annehmen, geprüft. Das geschah in der Weise, daß zunächst das Pulver an dem einen Ende des zugeschmolzenen Rohres gesammelt, dieses Ende in die Hand genommen und darauf das ganze Rohr zum Entfernen etwaiger Ladungen mit einer kleinen Flamme abgeleuchtet wurde. Das ladungsfreie Rohr wird dann mit dem freien Ende in wagerechter Lage in die Nähe des „Knopfes" von einem geladenen Wulf-Elektrometer — das zur bequemen Beobachtung projiziert wurde — gebracht; darauf hebt man das Ende mit der Substanz etwas, so daß diese durch das Rohr gleitet. Das Elektrometer zeigt dabei einen Ausschlag, dessen Richtung sich umkehrt, sobald man die Substanz zurückgleiten läßt. Im ersten Falle beobachtet man die Ladung der Substanz, die diese Ladung auf der ganzen Länge des Rohres erhalten hat, und die nun auf einen kleinen Raum zusammengedrängt wird; im zweiten Falle die des Glases, dessen Ladung nach dem Fortgleiten der Substanz frei geworden ist. (Es kommt dabei vor, daß der Ausschlag der Elektrometerfäden infolge äußerer Oberflächenleitung sofort zurückgeht; meist genügt zur Abhilfe ein kurzes Erwärmen des Rohres.)

Nachdem in solcher Weise in allen genannten Fällen der Aufladungssinn von Substanz und Rohr nach bloßer Trocknung bei 130 bis 140° festgestellt worden war, wurden sämtliche Rohre mit Aus-



nahme des Rohres mit Diamant heftig geglüht und nach dem Erkalten stark geschüttelt. Es zeigte sich dann das Folgende:

Zirkon zerfällt in Staub und glimmerartig aussehende, goldglänzende Blättchen. Der Ladungssinn ändert sich bei wiederholter Prüfung, ist bald positiv, bald negativ, ohne erkennbaren Grund.

Pyromorphit zerstäubt vollständig und ist in allen Fällen negativ geladen. Da sich aber nach dem Glühen seine Ladung gegen Glas nicht mehr ändert, so wird er zur Untersuchung mit verwendet.

Orthoklas, Apatit und Topas verhalten sich ähnlich wie Zirkon in bezug auf die Ladung.

Quarzsand, Schmirgel, Turmalin, Diamant und Carborundum ändern ihre elektrischen Eigenschaften nicht und werden deshalb für die Versuche vorbereitet.

Dazu wird Quarzsand mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, in destilliertem Wasser gewaschen und geschlämmt. Nur die gröberen Körner (etwa 0,5 mm Durchmesser) werden gesammelt und in das mit verdünnter Kalilauge, Salzsäure und längere Zeit mit destilliertem Wasser ausgespülte Glasrohr gebracht, das Rohr sofort an die Pumpe angesetzt und evakuiert. Ist Hochvakuum erreicht, so wird das Rohr abgeschmolzen. Ein anderer Teil des gereinigten Quarzsandes wird auf ein geringeres Vakuum von etwa $^1/_{100}$ mm Druck ausgepumpt und dann das Rohr ebenfalls abgeschmolzen.

Das Schmirgelpulver wird in derselben Weise gereinigt und in Felsenglas auf Hochvakuum gebracht. Ein zweites Rohr mit Schmirgelpulver wird auf etwa $^1/_{100}$ mm Druck ausgepumpt.

Das Turmalinpulver wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt, mit destilliertem Wasser gereinigt und geschlämmt. Ein Rohr damit wird auf absolutes Vakuum, ein zweites auf etwa $^1/_{100}$ mm ausgepumpt.

Diamant (nur 0,3 g Splitter) und Carborundum werden in derselben Weise behandelt und auf Hochvakuum gebracht. Nach Prüfung der Ladung des Rohres mit Diamant wird das Rohr aufgeschnitten und von neuem auf etwa $^1/_{100}$ mm Druck ausgepumpt. (Diamant wird zur Vermeidung von Graphitbildung[1]) nur auf etwa 350° erhitzt.)

Das geglühte Pyromorphitpulver wird nur mit Wasser aufgeschlämmt und nach dem Trocknen entgast, ein Rohr sehr weitgehend, ein zweites auf etwa $^1/_{100}$ mm.

3. Um die Aufladung dieser Stoffe bei Abwesenheit von Feuchtigkeit und von Gasresten zu untersuchen, wurde die folgende Anordnung (Fig. 1) benutzt.

---

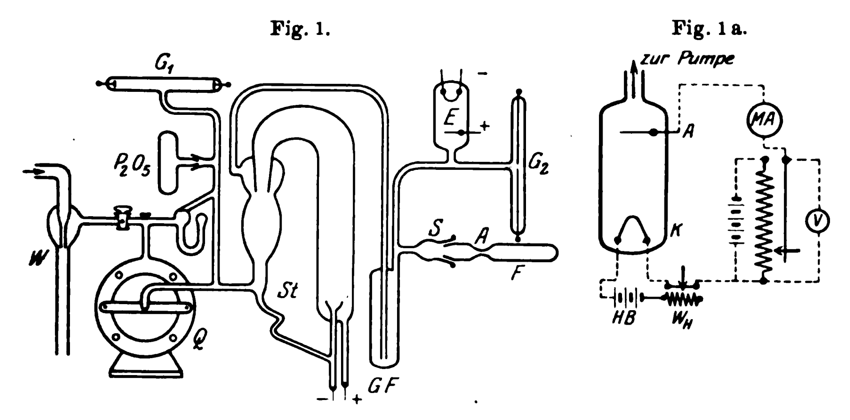
[1]) Tammann und Vogel, ZS. f. phys. Chem. 69, 602, 1909.



Zur Herstellung des Hochvakuums dient die „Quecksilberstrahlpumpe“ *St* von Siemens & Halske nach Gehrts; das erforderliche Vorvakuum liefern die Wasserstrahlpumpe *W* und die rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede *Q*, die Entfernung des Quecksilberdampfes geschieht in der Gasfalle *GF*. Hinter dieser Gasfalle ist ein Glühkathodenrohr *E* zur Prüfung des erreichten Vakuums angesetzt und außerdem ein Schliff *S*, der das eigentliche Auspumprohr *F* in wagerechter Lage trägt; an der verengten Stelle *A* kann dieses von der Pumpe abgeschmolzen werden.

Das Auspumpen erfolgt in der Weise, daß mit der Wasserstrahlpumpe und Gaedepumpe evakuiert wird, bis durch ein an die Gaedepumpe angesetztes Geisslerrohr G_1 der Funken eines Induktors von

Fig. 1. Fig. 1a.



10 cm Funkenlänge nicht mehr hindurchgeht. Ist dieses Vakuum erreicht, so wird die Strahlpumpe in Gang gesetzt und gleichzeitig die Gasfalle gekühlt.

Zur Prüfung des erreichten Vakuums ist zwischen Gasfalle und Schliff ein Geisslerrohr G_2 eingeschmolzen, dessen Elektroden im Innern nur einen Abstand von etwa 1 mm haben. Wird an dieses Rohr eine hohe Spannung angelegt (50 bis 100000 Volt, etwa 15 bis 30 cm Induktor), so darf bei absolutem Vakuum keine Fluoreszenz der Glaswand mehr eintreten. Von etwaigen kapazitiven Wirkungen — Hittorfsches „Umwegerohr“, Kriechen der Ladung an den Glaswänden entlang — ist dabei abzusehen.

Zur noch genaueren Prüfung des erreichten Vakuums dient eine Glühkathodenröhre *E* (nach Telefunken) (Fig. 1a), die ebenfalls an die Hochvakuumleitung angeschmolzen ist.

Es ist zu erwähnen, daß während der Dauer des Auspumpens die Glühelektrode *K* geheizt werden muß, sobald der Druck etwa $^1/_{100}$ mm

beträgt. Außerdem muß längere Zeit die Anode ausgeglüht werden, um auch sie zu entgasen. Das Glühen der Anode erfolgt am besten durch elektrische Entladung mittels Induktor. Es ist jedoch dabei zu beachten, daß die Glühelektrode selbst nicht als zweite Elektrode bei diesem Ausglühen verwendet werden darf, weil der Wolframdraht dabei leicht beschädigt wird. Man benutzt hierzu eine dritte Elektrode, die an beliebiger Stelle — nicht zu weit von der Anode entfernt — eingeschmolzen werden kann.

Falls dieses Ausglühen von Anode und Glühkathode nicht vorgenommen wird, erhält man bei den nachfolgenden Messungen falsche Werte, weil dabei das „Elektronenrohr“ die absorbierten Gase abgibt. Auch die Wände des Rohres müssen längere Zeit auf 200 bis 300° gehalten werden, um absorbierte Gase zu entfernen. Wenn alles dies beachtet wird, tritt in nur ganz wenigen Fällen während der Messung Zerstäuben und Durchbrennen des Glühfadens ein.

Als Kriterium für das erreichte Hochvakuum wird hier die Erfüllung der Langmuirschen und Richardsonschen Gleichung angesehen[1]): Bei konstant gehaltenem Anodenpotential steigert man langsam den Heizstrom der Glühkathode und mißt den dabei auftretenden Elektronenstrom (Anodenstrom). Ist das Vakuum schon sehr hoch, so nimmt von einer gewissen Temperatur der Glühelektrode an (etwa 2000°) der Anodenstrom nicht mehr zu, weil die Zahl der aus dem Glühdraht in der Zeiteinheit austretenden Elektronen bei weiterer Steigerung der Temperatur nicht mehr wesentlich ansteigt. Bei dieser „Temperatursättigung“ steigert man langsam die angelegte Spannung zwischen Anode und Kathode und mißt dabei die Zunahme des Elektronenstromes. Unterhalb der hierbei wieder auftretenden Sättigung muß nach der Langmuirschen Gleichung $i = \text{konst} \times V^{3/2}$ die aufgenommene Stromspannungskurve einen rein exponentiellen Verlauf nehmen. Trägt man als Abszisse die Werte für $^3/_2 \log V$, als Ordinate $\log i$ auf, so muß sich eine Gerade ergeben. Ist das nicht der Fall, so sind noch größere Gasreste vorhanden, die durch Elektronenstoß ionisiert werden und an der Vergrößerung des Anodenstromes teilnehmen. Es muß dann noch weiter evakuiert werden. Ergibt die Messung den exponentiellen Verlauf der Kurve, so wird noch heiß das Rohr F bei A abgeschmolzen.

Es erweist sich als nicht erforderlich, diese etwas umständliche Art der Vakuumprüfung bei jedem Versuch zu wiederholen. Im all-

[1]) W. Schottky, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **12**, 147, 1915; W. Germershausen, Ann. d. Phys. **51**, 705, 1916.

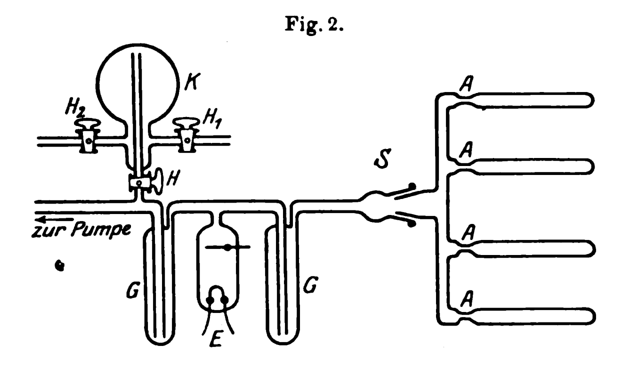


gemeinen genügt die Prüfung mit angelegter Hochspannung, nachdem diese sich in wiederholten Vergleichsmessungen mit der Glühkathode als ausreichendes Kriterium für die Vakuumprüfung gezeigt hatte.

An dieser Stelle mag auch noch darauf hingewiesen sein, daß streng genommen die Erfüllung der Langmuirschen und Richardsonschen Gleichung nicht als unbedingtes Kriterium für den erzielten Reinheitsgrad des Vakuums angesprochen werden darf, daß aber für den vorliegenden Fall eine bessere Methode der Vakuumprüfung zurzeit nicht bekannt ist.

Während der ganzen Dauer des Pumpens wird das Rohr F mit der Substanz auf Dunkelrotglut erhitzt und ebenso die Abschmelzstelle,

Fig. 2.



außerdem wird das Rohr im Schliff öfters gedreht, so daß immer neue Oberflächen der Substanz und des Glasrohres frei liegen.

Der Schliff selbst ist sehr sorgsam eingepaßt und nur am äußeren Rande mit Ramsayfett eingefettet, so daß etwaige Dämpfe hiervon, wenn überhaupt, nur in ganz geringen Spuren eindringen können.

4. Um außer dem Verhalten im Hochvakuum auch den Einfluß verschiedener Gase bei Ausschluß von Feuchtigkeit auf die Aufladung der Dielektrika gegen Glas untersuchen zu können, wird eine Vorrichtung an der Pumpleitung angebracht, die es ermöglichen soll, verschiedene Gase in die Rohre einzulassen. Zu diesem Zwecke ist vor der Gasfalle ein großer Kolben mittels Quecksilberhahn angeschmolzen, der seitlich zwei Quecksilberhähne trägt (Fig. 2).

Dieser Kolben wird unter dauerndem Erwärmen so weit evakuiert, bis das Geisslerrohr kein Leuchten mehr beim Einschalten des Induktors zeigt. Darauf wird die Verbindung zur Pumpe unterbrochen und durch einen der seitlich angesetzten Hähne H_1 Wasserstoff eingelassen; der Hahn H_1 wird wieder geschlossen, durch den Hahn H die Verbindung zur Pumpe hergestellt und der Kolben abermals ausgepumpt

und dieses Verfahren dreimal wiederholt, so daß die vierte Füllung aus sehr reinem Wasserstoff besteht.

Der Wasserstoff selbst wird elektrolytisch dargestellt aus Kalilauge unter Verwendung von Reinnickelelektroden. Er wird über glühenden Platinasbest zur Entfernung etwa vorhandenen Sauerstoffs geleitet, durch konzentrierte Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd scharf getrocknet. Die Verbindungsröhren werden sämtlich aneinandergeschmolzen, so daß Gummiverbindungen vermieden sind.

An den Felsenglasschliff wird eine „Gabel" angebracht, die es ermöglicht, vier Röhren gleichzeitig zu bearbeiten und die Stoffe unter denselben Bedingungen untersuchen zu können.

In je eins dieser Rohre wird Quarzsand, Schmirgel, Turmalin und Pyromorphit eingebracht; darauf wird unter dauerndem Glühen, wie vorher, auf Hochvakuum ausgepumpt. Sobald dieses erreicht ist, wird die Pumpe abgestellt und langsam durch den Quecksilberhahn H aus dem Glaskolben Wasserstoff eingelassen. Etwaige Spuren von Feuchtigkeit werden dabei in der Gasfalle G ausgefroren. Ist auf diese Weise die Apparatur mit Wasserstoff gefüllt (bei einem Druck von etwa 150 mm), so werden die Rohre bei A abgeschmolzen.

In derselben Weise werden noch Rohre mit Sauerstoff gefüllt. Der Sauerstoff wird ebenfalls elektrolytisch entwickelt und wie Wasserstoff gereinigt.

Außerdem werden noch Rohre mit den verschiedenen Substanzen in staubfreier (feuchter) Zimmerluft abgeschmolzen.

5. Nachdem so alle Rohre vorbereitet sind, wird die Untersuchung der Aufladung in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. Ladung der Substanzen gegen Felsenglas.

Substanz	feuchte Luft	trockene Luft	O_2	H_2	Vakuum 0,01 mm	Hochvakuum
Sidotblende	+	+	nicht untersucht		+	+
Quarz	+	+	+	+	+	+
Schmirgel	+	+	+	+	+	+
Turmalin	+	+	+	+	+	+
Diamant	+	+	nicht untersucht		+	+
Carborundum	+	+	„	„	+	+
Pyromorphit	—	—	—	—	—	—

Aus der Zusammenstellung geht ohne weiteres hervor, daß Feuchtigkeit und Gase keinen Einfluß auf den Sinn der Aufladung dieser Dielektrika gegen Glas haben. Ob sie Einfluß auf die Größe der Ladung haben, kann mit Sicherheit nicht entschieden werden, da quantitative

Messungen der Aufladung in der beschriebenen Anordnung sich nur schwer anstellen lassen. Aus einzelnen Beobachtungen ist zu schließen, daß keinesfalls ein erheblicher Unterschied in bezug auf die Größe der Aufladung bei Anwesenheit der verschiedenen Gase und im Vakuum bestehen kann.

6. Mit dem Ladungsgesetz stehen die Ergebnisse in voller Übereinstimmung: die D. K. des Felsenglases wurde zu 4,9 bis 5 gefunden und die der sich gegen Felsenglas positiv ladenden Substanzen ist größer. Eine Ausnahme schienen nur die Versuche mit geglühtem Pyromorphitpulver zu bilden, das allein von allen untersuchten Dielektricis sich gegen das Felsenglas negativ lädt, während es nach der Größe seiner von H. W. Schmidt[1]) gemessenen D. K. ⊥ Achse 25 und ∥ Achse 150 (übrigens beides sehr unwahrscheinliche Werte) sich gegen das Felsenglas von der D. K. 4,9 bis 5 positiv laden sollte.

Es wurde deshalb eine Bestimmung der D. K. des geglühten Pyromorphits ausgeführt. Die Messung erfolgte nach einem von Gudden und Pohl[2]) angegebenen Verfahren mittels ungedämpfter Wellen. Die angewandte Wellenlänge betrug 450 m. Dem Einwand, daß Luft bei dieser Messung die D. K. des Pulvers wesentlich herabsetzt, wird dadurch begegnet, daß als Kontrollbestimmung die D. K. von Schwefelblumen gemessen wurde, und zwar fand sich im Mittel 3,5, ein Wert, der den neueren Angaben der D. K. von Schwefel von 3,42[3]) nahe steht.

Die D. K. des geglühten Pyromorphits ergab sich als Mittel aus vier Bestimmungen zu 5,9. Da nach den „Reibungsversuchen“ gegen Felsenglas auf Grund des Ladungsgesetzes die D. K. unter 5 liegen muß, so ist anzunehmen, daß die Struktur des Pulvers durch das Glühen an der Oberfläche zwar vollständig, im Inneren der Körnchen aber nur teilweise verändert ist; dadurch wird eine mittlere D. K. gemessen, die wesentlich höher ist, als die der Oberfläche allein. Zur Begründung dieser Annahme wird folgender Versuch angestellt:

In das geglühte Pyromorphitpulver werden einige größere Stücke von unverändertem Pyromorphit gebracht und damit der Meßkondensator gefüllt. Bei der Messung zeigt sich, daß jetzt die D. K. auf etwa 9 gestiegen ist; die Berechtigung der vorher gemachten Annahme ist damit erwiesen. Eine Ausnahme vom Ladungsgesetz liegt also bei der Aufladung von geglühtem Pyromorphit gegen Glas nicht vor.

---

[1]) H. W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 919, 1902; **11**, 114, 1903.
[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **1**. 365, 1920.
[3]) v. Pirani, Diss. Berlin 1903.

7. Ein Interesse besonderer Art schien noch die Untersuchung von Sidotblende zu bieten. Nach Versuchen von Gudden und Pohl[1]) ändert sich die D. K. einer bestimmten Art (Cu-haltiger) Sidotblende bei Belichtung von etwa 8 auf 16. Die Erscheinung wird mit der Annahme erklärt, daß durch die Belichtung aus dem Kupferatom des Zinksulfidmolekülkomplexes ein Elektron aus seiner normalen Bahn herausgedrängt wird. Der Raum, um den nach der Belichtung das Elektron kreist, ist elektrisch leitend geworden, so daß, entsprechend der Theorie von Clausius-Mosotti die D. K. sich erhöht.

Die Erhöhung der D. K. würde hiernach denselben Grund haben, aus dem eine Paraffinplatte eine größere D. K. zeigen würde, wenn Metallkugeln in sie eingebettet werden. Diese Art der Erhöhung der D. K. würde sich aber durch „Reibungsversuche" der Platte gegen andere Nichtleiter nicht andeuten.

Eine auch durch Reibungsversuche sich kenntlich machende Änderung der D. K. würde nur dann zu erwarten sein, wenn die Lenardzentren frei von der Grundmasse des Phosphors zur Berührung mit einem Dielektrikum gebracht werden könnten.

Es wurde also geprüft, ob die durch Belichtung erfolgende Änderung der D. K. der Sidotblende von 8 auf 16 durch Berühren mit einem Glase von höherer D. K. als 8 — als solches konnte „Minosglas" von Schott mit der D. K. 8,5 verwendet werden — sich durch Ladungsumkehr bemerkbar macht.

Es zeigt sich, daß sowohl im Licht, als auch im Dunkeln Minosglas positiv und der Phosphor negativ nach der Berührung geladen ist. Es spricht das für die Auffassung von Gudden und Pohl, daß die Lenardzentren in die gegen Luft indifferente Grundmasse eingebettet sind.

8. Anhangsweise mögen an dieser Stelle Versuche Erwähnung finden, welche angestellt wurden, um zu entscheiden, ob die aus dem Ladungsgesetz zu ziehende Folgerung, daß Stoffe von höherer D. K. die Fähigkeit besitzen, leichter Elektronen abzugeben als solche von kleinerer D. K. auch an den einzelnen Stoffen, also bei anderen Erscheinungen als den berührungselektrischen wieder aufgefunden wird. Denkbar wäre ein verschieden starker photoelektrischer Effekt der einzelnen Dielektrika entsprechend der Größe ihrer D. K.

Aus den Literaturangaben von Reiger[2]), Elster und Geitel[3]), Pohl und Pringsheim[4]) ist allerdings ein Zusammenhang zwischen

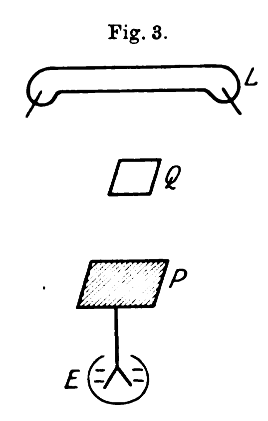
---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, l. c.
[2]) Reiger, Ann. d. Phys. **17**, 935, 1905.
[3]) Elster und Geitel, Ann. d. Phys. **44**, 722, 1891.
[4]) Pohl und Pringsheim, Sammlung Vieweg, Heft 1.

D. K. und photoelektrischem Effekt der Dielektrika nicht zu ersehen. Der Unterschied bei den einzelnen Stoffen ist nur gering und der Effekt fast immer von derselben Größenordnung. Auffallend groß ist der Photoeffekt des Eises unterhalb 200 $\mu\mu$ gegenüber dem des Wassers, der etwa 300 mal kleiner ist; das Verhältnis der D. K. beider Stoffe liegt umgekehrt als es sein sollte, wenn eine Beziehung zwischen den beiden Größen bestände.

Trotz dieser Bedenken wurden einige Versuche darüber angestellt, ob sich ein Zusammenhang zwischen Photoeffekt und D. K. auffinden läßt. Insbesondere kam dabei in Betracht, daß bei früheren Versuchen dieser Art die Oberfläche der Dielektrika nur durch dielektrische Polarisation geladen war, also lediglich „freie Elektrizität" hatte. Es sollte das Verhalten in solcher Art geladener Stoffe verglichen werden mit demjenigen, welches Dielektrika aufweisen, die durch Berührung gegen andere, also mit „wahrer Elektrizität" geladen sind.

Fig. 3.



Da ein Monochromator nicht zur Verfügung stand, wurde als Lichtquelle eine Quarzlampe L (Fig. 3) verwendet, die in einem Holzkasten eingebaut ist, in dessen Boden eine etwa 4 mm starke Platte Q aus Bergkristall als Fenster eingesetzt ist; durch diese fällt das Licht auf die zu untersuchende Platte, die auf einer mit einem sehr empfindlichen Elektroskop E verbundenen Kupferplatte P liegt.

Der Gang der Untersuchung ist folgender:

a) Das Elektrometer selbst wird einmal positiv und einmal negativ aufgeladen, so daß also die dem Lichte ausgesetzte Seite des Dielektrikums nur durch dielektrische Verschiebung aufgeladen ist, also nur „freie" nicht „wahre" Elektrizität enthält.

b) Die zu belichtende Seite des Dielektrikums wird durch Berühren mit anderen Dielektricis aufgeladen, so daß sie also „wahre Elektrizität" enthält.

Bei jeder Versuchsreihe wird die Entladungszeit mit „Quarzlicht" und ohne Licht bestimmt. Die zu untersuchenden Platten haben etwa 6,5 × 9 cm Oberfläche und befinden sich immer im gleichen Abstand von der Lampe. Es werden untersucht: Glas, Bergkristall, Elfenbein, Paraffin und Hartgummi (Kupfer und Zink frisch geschmirgelt zum Vergleichen).

a) Das Elektrometer selbst wird geladen:

Substanz	Entladungszeit pro Skalenteil in Sekunden	
	bei positiver Ladung	bei negativer Ladung
Glas (blank)	430	100
„ (mattgeschliffen)	390	100
„ (mattgeätzt)	360	115
Bergkristall	370	90
Elfenbein (poliert)	250	200
Paraffin.	600	560
Hartgummi (matt).	360	120
Kupfer	420	60
Zink	440	0,5
Vergleichsversuche ohne Licht		
Zink	480	500
Paraffin.	480	500
Glas	800	900
Bergkristall	600	680

b) Glas, Hartgummi, Bergkristall werden durch Reiben elektrisch gemacht; Paraffin durch Eintauchen in Wasser negativ, durch Eintauchen in Säure positiv geladen [1]):

Substanz	Entladungszeit pro Skalenteil in Sekunden	
	bei positiver Ladung	bei negativer Ladung
Glas (blank)	360	—
„ (mattgeschliffen)	—	85
„ (mattgeätzt)	—	80
Bergkristall	400	—
Paraffin.	600	600
Hartgummi	—	100
Vergleichsmessung ohne Licht		
Glas	580	650
Bergkristall	450	—
Paraffin	580	590

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich:

1. Ein Unterschied zwischen wahrer Ladung und (influenzierter) Ladung durch dielektrische Verschiebung ist nicht zu erkennen;

2. Paraffin zeigt bei den verwendeten Wellenlängen keine Lichtelektrizität [2]);

[1]) A. Coehn und J. Franken, Ann. d. Phys. 48, 1005, 1915.
[2]) Vgl. Elster und Geitel, Ann. d. Phys. 57, 24, 1896.

3. Glas, Bergkristall und Hartgummi zeigen verhältnismäßig starken, ungefähr gleichen photoelektrischen Effekt (Pohl und Pringsheim [1]) führen den Effekt bei Glas auf Verunreinigung der Oberfläche durch feuchte Luft zurück);

Elfenbein zeigt sowohl positiv wie auch negativ geladen einen gleich starken photoelektrischen Effekt, der nicht recht gedeutet werden kann.

Zum Vergleichen, ob dieselben äußeren Verhältnisse bei den einzelnen Versuchen vorliegen (etwaige Entladung durch Elektronen, die von Metallteilen aus der Umgebung stammen könnten), dient das Verhalten der Paraffinplatte, die immer die gleiche Entladungszeit brauchen mußte.

Aus den Versuchen geht eine klare Beziehung zwischen photoelektrischem Effekt und Größe der D. K. nicht hervor. Die Frage bleibt also offen, ob die bei Berührung mit Stoffen kleiner D. K. hervortretende Tendenz der Stoffe von höherer D. K. zur Abgabe von Elektronen auch bei Bestrahlung der einzelnen Stoffe mit ultraviolettem Lichte sich äußert. Zwar zeigen Glas (Felsenglas D. K. 4,9 bis 5) und Bergkristall (D. K. 4,4 bis 5) deutlichen Photoeffekt im Gegensatz zu Paraffin (doppelt raffiniert D. K. 1,94) und auch Hartgummi (D. K. 2,55 bis 2,72) ließe sich noch in die Reihe einordnen; nicht aber ist das der Fall mit Elfenbein (D. K. 6,9).

Die Aufladung fester Dielektrika gegen Metalle.

9. Die berührungselektrischen Erscheinungen zwischen festen Nichtleitern sind nach dem Vorstehenden als nicht von äußeren Einflüssen herrührend, sondern als allein von den Materialkonstanten der Nichtleiter abhängig, gekennzeichnet. Die dabei den Ladungssinn bestimmende Gesetzmäßigkeit, das Ladungsgesetz für Dielektrika, konnte in einem anderen Fall quantitativer Prüfung unterzogen werden: bei der Berührung fester Dielektrika mit flüssigen. Die in Kapillaren aus dem festen Stoff durch Elektrophorese erreichten maximalen Steighöhen der flüssigen Dielektrika sind proportional der Differenz der D. K. der sich berührenden Substanzen [2]).

Im Anschluß daran waren die Erscheinungen untersucht worden, welche eintreten, wenn an der Berührung Ionen bekannter Art teilnehmen, d. h., wenn in der Flüssigkeit Elektrolyte gelöst sind [3]). Die

---

[1]) Pohl und Pringsheim, Sammlung Vieweg, Heft 1, S. 66.

[2]) A. Coehn und U. Raydt, Ann. d. Phys. **30**, 777, 1909.

[3]) A. Coehn und J. Franken, l. c.; vgl. auch A. Coehn und H. Mozer, Ann. d. Phys. **43**, 1048, 1914; G. Borelius, Ann. d. Phys. **50**, 462, 1916.

Aufladung wird durch diese herabgesetzt und von bestimmter Konzentration — der Umkehrkonzentration — ab der Ladungssinn umgekehrt.

Am wenigsten geklärt ist der Fall der Berührung zwischen Nichtleitern und Metallen. Die Angaben über den Sinn der dabei eintretenden Aufladungen widersprechen einander, und zwar nicht nur bei verschiedenen Forschern. Christiansen[1]), der sich am eingehendsten mit diesem Fall der Berührungselektrizität beschäftigt hat, hat die Aufladung von Isolatoren gegen Metalle, insbesondere in Form von Amalgamen studiert. Er gelangt zu dem Schlusse, daß für diese Art der Elektrizitätserregung in erster Linie die Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft bestimmend sei. Die Auffindung von Gesetzmäßigkeiten erscheint ihm ziemlich hoffnungslos. Er bemerkt einmal (l. c., S. 424) „es war überhaupt unmöglich, eindeutige Resultate zu erzielen“ und weiter (S. 425) „es zeigt sich immer, daß die Elektrizitätserregung des Glases von Umständen abhängt, die es fast unmöglich erscheinen lassen, das Resultat vorauszusehen.“

Im Gegensatz zu dem im ersten Teil dieser Arbeit behandelten Fall der Berührung zweier Dielektrika ist bei der Mitwirkung von Metallen von vornherein zu vermuten, daß eine adhärierende Feuchtigkeitsschicht und auch die Natur des umgebenden Gases von wesentlicher Bedeutung für die Aufladung sein würde. Ist doch eine von der Lösungstension des Metalls und der depolarisierenden Wirkung des umgebenden Gases abhängige Entstehung von Ionen in der Flüssigkeitshaut anzunehmen. Die Frage also ist, ob bei Ausschluß dieser Möglichkeiten die Aufladung von Metallen gegen feste Nichtleiter verschwindet, oder ob die Aufladung durch jene Wirkungen nur überlagert erscheint und deshalb bei Ausschluß von Gasen und von Feuchtigkeit in reiner Form und dann im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen mit sicherer Reproduzierbarkeit erhalten wird.

10. Die Versuchsanordnung zur Prüfung des Ladungssinnes ist wieder die auf S. 247 beschriebene. Die einzelnen Metalle werden in Felsenglasrohren entgast, und zwar werden die festen meist in Form von Drahtstücken (etwa 10 mm lang und 0,5 mm dick) verwendet, in einzelnen Fällen auch als Pulver.

Kupfer, Eisen, Nickel und Silber werden in folgender Weise für die Entgasung vorbereitet:

Das Felsenglasrohr trägt an beiden Enden die Abschmelzstellen *A* und *B* (Fig. 4), deren eine an den Schliff angeschmolzen, die andere

[1]) Christiansen, Ann. d. Phys. 53, 401, 1894.



mit der vorher beschriebenen Wasserstoffentwickelungsapparatur verbunden ist. Zwischen Strahlpumpe und Gasfalle ist ein Quecksilberhahn *H* eingesetzt, der die Pumpen von dem zu entgasenden Metall abschließt. Hinter dem Hahn *H*, auf der Felsenglasseite, ist ein dünnes Glasrohr *b* angesetzt, welches leicht abgeschmolzen werden kann.

Zunächst wird der Quecksilberhahn *H* abgesperrt, und Wasserstoff so lange über das Metall geleitet, bis aus dem Rohr *b* reiner Wasserstoff entweicht. Ist dies der Fall, so wird das Felsenglas mit dem Metall auf Rotglut erhitzt, und etwa entstandener Wasserdampf durch Erwärmen aus dem Ansatz *b* ausgetrieben. Wenn kein Wasserdampf mehr entweicht, so wird noch etwa drei Stunden Wasserstoff

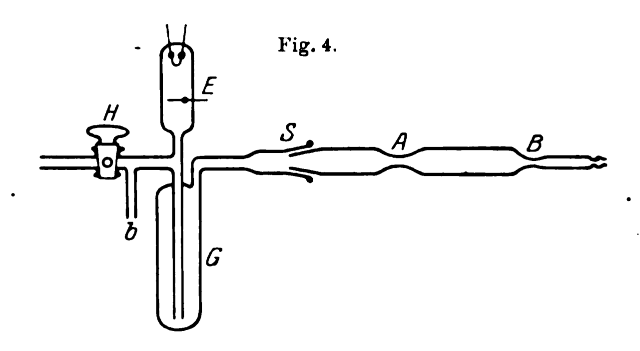


Fig. 4.

hindurchgeleitet, damit alle Reste Wasserdampf mit Sicherheit entfernt sind. Darauf wird *b* und *B* abgeschmolzen. Sobald dies geschehen, wird durch den Quecksilberhahn *H* die Verbindung mit der auf Hochvakuum gebrachten Pumpleitung hergestellt. Es wird dann sofort die Gasfalle gekühlt und weiter evakuiert, bis keine Gase mehr entweichen. Auf diese Weise gelingt es, die Metalle mit oxydfreier Oberfläche zu erhalten. Es zeigt sich übrigens dabei, daß Eisen und besonders Kupfer eher destillieren, als daß sie alles Gas abgeben.

Gold und Platin werden ohne besondere Vorbereitung in Drahtform entgast.

Zink wird ebenfalls im Vakuum zu entgasen versucht, jedoch zeigt sich dabei, daß die Entgasung nicht weit getrieben werden kann infolge der leichten Flüchtigkeit des Metalles. Cadmium, Zinn und Blei sind besonders wegen ihres niederen Schmelzpunktes schwer zu entgasen; die Vorzeichen der Ladung dieser Metalle gegen Glas werden deshalb in der folgenden Tabelle eingeklammert, was bedeuten soll, daß die betreffenden Metalle nicht völlig entgast sind.

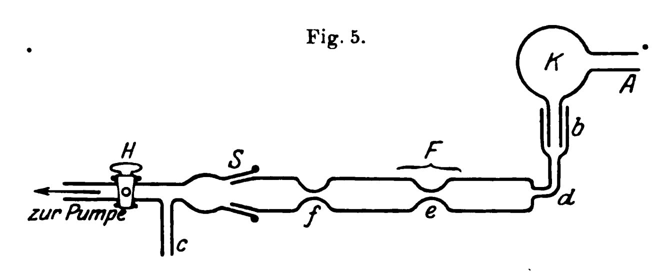


Um noch unedleres Metall zu prüfen, wird eine flüssige Legierung von Kalium und Natrium nach Elster und Geitel[1]) in folgender etwas abgeänderter Weise hergestellt.

In der Kugel *K* (Fig. 5), die in ein rechtwinklig umgebogenes, mit drei Abschmelzstellen *d*, *e*, *f* versehenes Felsenglasrohr *F* eingekittet ist, wird im Stickstoffstrom, der bei *c* eingeleitet wird und aus *A* austritt, die Legierung aus äquivalenten Mengen Kalium und Natrium erschmolzen. Die Metalle werden (nach R. Pohl) in etwa Haselnußgröße in einer Mischung von Benzol und absolutem Alkohol gereinigt. Sie sehen danach silberblank aus, werden schnell in reinem Benzol abgespült und mit allem anhaftenden Benzol durch den Ansatz *A* in die Kugel geworfen, die sofort mit dem Gebläse in eine Spitze ausgezogen, aber noch nicht abgeschmolzen wird.

Die Metalle werden so lange mit einer Spiritusflamme erhitzt, bis keine brennbaren Gase aus der Spitze bei *A* mehr entweichen. Wenn dies erreicht ist, wird *A* und *c* abgeschmolzen und der Hahn *H* zur

Fig. 5.



Pumpe geöffnet. Es wird dann längere Zeit (etwa 24 Stunden) evakuiert und dabei das Felsenglasrohr *F* auf Rotglut gebracht, während *K* nur so stark erhitzt wird, daß noch keine Destillation der Legierung eintritt. Hört die Gasabgabe auf, so läßt man *F* erkalten und dreht den Schliff *S*, so daß *b*, wie in der Figur angegeben, senkrecht nach oben steht; dabei fließt die Legierung von *K* in die rechte Hälfte von *F*, während in *b* und *K* alle Unreinigkeiten der Oberfläche zurückbleiben. Darauf wird bei *d* abgeschmolzen und *e* etwas mit dem Gebläse gebogen, so daß *F* an dem Ende *d* geneigt ist. Die Legierung wird nun so stark erhitzt, daß sie verdampft und sich innerhalb des Rohres *F* zwischen *e* und *f* niederschlägt. Ist alles Metall überdestilliert, so wird *e* und *f* abgeschmolzen.

11. Ferner werden Rohre hergestellt, die reinstes Quecksilber und Amalgame enthalten.

[1]) Elster und Geitel, Ann. d. Phys. **43**, 227, 1891.

Die Anordnung zum Einfüllen und Entgasen dieser Stoffe geht aus Fig. 6 hervor: *F* und *D* sind Felsenglasröhren mit den Abschmelzstellen *A* und *B*. Durch den Schliff *S* ist ein Glasrohr bis zur Abschmelzstelle *A* geführt. Auf der anderen Seite des Schliffes ist dieses Rohr durch die Glaswand hindurchgeschmolzen und trägt an seinem Ende das Gefäß *G*, das durch den nur mit Quecksilber abgedichteten Hahn *H* abgeschlossen ist. Der Schliff *S* und damit die ganze Vorrichtung ist etwas geneigt (etwa 30°), so daß Quecksilber aus dem Gefäß *G* durch das Rohr *R* und von da durch *A* hindurch in das Rohr *F* nach *D* gelangen kann. Das Rohr *F* ist an der Abschmelzstelle *A* so gebogen, daß es beim Drehen im Schliff *S* in senkrechte Lage gebracht werden kann. Durch geeignete Drehung kann das Rohr natürlich auch in wagerechte Lage gebracht werden. Aus dem Rohr *D* wird bei wagerechter Lage von *F* und *D* das Amalgam oder reines Quecksilber in das Rohr *F* destilliert und darauf *B* abgeschmolzen.

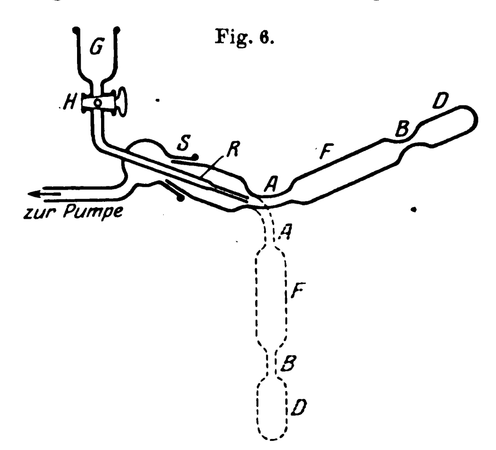


Fig. 6.

Durch diese Vorrichtung ist es außerdem ermöglicht, auch an der Pumpe die Ladung eines Amalgams und des reinen Quecksilbers gegen Glas zu prüfen, indem man dem freien Ende *B* des Rohres *F* das Elektrometer nähert und dann im Schliff das Rohr dreht, so daß von wagerechter Lage des Rohres aus langsam das Metall von *A* nach *B* fließt. Beim Nähern des Metalls, also beim Senken des Rohrendes *B*, ist die Ladung des Metalls zu erkennen, beim Heben des Rohres die Ladung des Glases.

Man kann so eine ganze Reihe verschiedener Konzentrationen desselben Amalgams hintereinander an der Pumpe untersuchen, indem man eine abgewogene Metallmenge — einige Milligramm — in das Rohr *D* bringt und im Hochvakuum entgast. Darauf läßt man aus dem Gefäß *G* einen Tropfen Quecksilber, dessen Gewicht man durch Vorversuche ungefähr festgelegt hat, durch das Rohr *F* nach *D* ein, erwärmt das Quecksilber mit dem Metall zusammen und untersucht nach der Vereinigung der beiden Metalle die Ladung des Amalgams gegen Glas wie vorher. Auf diese Weise kann man durch allmähliches Zutropfen von Quecksilber zu immer verdünnteren Amalgamen kommen,

wenn man auch die genaue Zusammensetzung während der Dauer des Versuchs nicht ermitteln kann. Die Endkonzentration läßt sich jedoch mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen, indem man bei *A* abschmilzt und Schliffkonus + Rohr + Quecksilber wägt. Das Gewicht des leeren Rohres + Schliffkonus ist vor dem Versuch festgestellt. In dieser Weise werden Natrium-, Kalium- und Zinkamalgam untersucht.

12. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Ladung der Metalle gegen Glas		Ladung der Amalgame gegen Glas	
Kalium-Natriumlegierung	—	Natrium 0,5 bis 0,001 Proz.	—
Zink	(—)	Kalium 0,1 bis 0,003 Proz.	—
Cadmium	(—)	Zink 1 bis 0,001 Proz.	—
Zinn	(—)	Cadmium 0,5 Proz. +; etwa 5 Proz.	—
Eisen	—	Zinn 0,5 Proz. +; etwa 10 Proz.	(—)
Blei	(+)	Blei 5 bis 0,001 Proz.	(+)
Nickel	+	Kupfer 0,5 bis 0,0001 Proz.	+
Kupfer	+	Silber 0,1 bis 0,00001 Proz.	+
Quecksilber	+	Gold 0,5 bis 0,0001 Proz.	+
Silber	+		
Gold	+		
Platin	+		

Zu der Tabelle ist zu bemerken, daß die eingeklammerten Vorzeichen eine geringere Sicherheit der Angabe bedeuten, die, wie schon beim Zink angedeutet, daher rührt, daß das Metall infolge seiner größeren Flüchtigkeit bei der Entgasung nicht hoch genug erhitzt werden konnte und in allen Fällen nicht zum Schmelzen kommen durfte, da bei größeren Metallstücken die Zahl der Berührungspunkte und damit die Aufladung zu gering ausfiel. Als außerordentlich groß erweist sich die Ladung des Silbers: von den Drahtstücken im Vakuumrohr haften auch nach starkem Schütteln eine Menge an der Glaswand; elektrisiert man von außen mit einem geladenen Quarz- oder Hartgummistab, so fallen die Silberdrähte ab.

Von den Amalgamen sind die von Kupfer, Silber und Gold in der oben beschriebenen Weise durch Zutropfenlassen von Quecksilber zu den weitgehend entgasten Metallen hergestellt. Die Amalgame von Natrium, Kalium, ebenso wie die von Zink und Cadmium werden nach der Herstellung destilliert; sie können also als weitgehend gasfrei gelten. Es zeigt sich aber durch nachträglich chemische Analyse, daß die Konzentration der destillierten Amalgame beträchtlich geringer ist als vor der Destillation. Man kann deshalb bei destilliertem Amalgam nicht ohne nachträgliche Analyse die Konzentration genauer angeben. Diese Erscheinung ist bei Kalium und Natrium besonders

auffallend und dahin zu erklären, daß diese Metalle sich kolloidal in dem Glase, aus dem sie bei höherer Temperatur in das eigentliche Versuchsgefäß destilliert werden, lösen, was schon an der Farbe des Glases (bei Natrium tiefbraun) zu erkennen ist. Sind in dem Amalgam nur Spuren von Kalium oder Natrium enthalten, so destilliert davon fast nichts über, sondern es bleibt fast alles kolloidal im Destillationsrohr zurück. Selbst durch Rotglut ist es nicht möglich, das Metall — am schwersten Natrium — quantitativ überzutreiben. Erst bei Erweichen des Glases verschwindet die Färbung des Glases, wobei wahrscheinlich das Metall verdampft.

Zinnamalgam ließ sich hochprozentig (etwa 10 Proz.) nicht direkt im Vakuum herstellen und konnte auch wegen des hohen Siedepunktes von Zinn (bei gewöhnlichem Druck etwa bei 2270°) nicht im Vakuum destilliert werden. An der Luft überzieht es sich wie alle Amalgame der unedlen Metalle mit einer Haut und ist deshalb nicht absolut rein in das evakuierte Rohr einzulassen.

Bleiamalgam herzustellen bietet ähnliche Schwierigkeiten wie Zinnamalgam. Es läßt sich ebenfalls nicht in Felsenglas destillieren, da das Blei fast ganz zurückbleibt. Die positive Ladung des Amalgams darf wohl als sicher angenommen werden, besonders da Blei selbst frisch geschabt an der Luft positive Ladung zeigt, Blei dagegen, das sich an der Luft oxydiert hat, immer negative Ladung wie in Felsenglas zeigt. Von Oxyden kann also die positive Ladung nicht herrühren.

Erwähnt sei, daß nach jedem Amalgamversuch ein Versuch mit reinem Quecksilber eingeschaltet wurde zur Kontrolle, ob während der Destillation der Amalgame Verunreinigungen durch fremde Metalle oder Gase eingetreten waren, die zu einer Ladungsumkehr führen konnten. Bei diesem Versuch zeigte Quecksilber jedesmal dieselbe positive Aufladung gegen Glas. Dazu aber war erforderlich, daß das Quecksilber einer besonders sorgfältigen Reinigung unterzogen war. Das geschah in folgender Weise.

Zur Entfernung etwa vorhandener größerer Mengen unedler Metalle wird das Quecksilber in eine Waschflasche gefüllt und längere Zeit (24 Stunden) trockene Luft hindurchgesaugt, darauf ebensolange mit Merkuronitrat auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Nach sorgfältigem Auswaschen in destilliertem Wasser und Trocknen wird das Metall im Vakuum destilliert bei etwa 160° mittels eines automatisch geheizten elektrischen Quecksilberdestillationsofens von Heraeus[1]),

[1]) W. Rohn, ZS. f. Instrkde. **34**, 349, 1914.

den Herr cand. phil. E. Duhme freundlichst zur Verfügung stellte. Christiansen hatte aus seinen Versuchen geschlossen, daß reines Quecksilber gegen Glas sich negativ lädt. Er hat offenbar niemals mit reinem Quecksilber gearbeitet. Wie aus der oben mitgeteilten Tabelle hervorgeht, ist schon bei 0,001 Proz. Na Ladungsumkehr zu negativer Aufladung festgestellt; wahrscheinlich liegt die Grenze für die Beeinflussung des Ladungssinnes noch erheblich tiefer.

13. Aus der Tabelle geht deutlich eine Trennung der Metalle in edle und unedle hervor. Die unedlen (wie Fe, Sn, Cd, Zn, K, Na), die sich gegen Wasser bzw. wässerige Lösungen ihrer einfachen Salze — weil sie positive Ionen in die Lösung entsenden — negativ aufladen, zeigen dieses Verhalten auch gegenüber Glas. Die edlen Metalle, die sich gegen Wasser und die Lösungen ihrer einfachen Salze (soweit solche existieren) positiv laden, wie Cu, Hg, Ag, Au, Pt, verhalten sich ebenso gegen Glas. Von den an der Grenze stehenden sind Pb und Ni gegen wässerige Lösungen negativ, gegen Glas positiv. Möglich, daß bei Ni eine schwer entfernbare Passivität im Spiele ist; es behält allerdings sein Verhalten auch nach stundenlangem Glühen im Wasserstoffstrom.

Dem Verhalten der reinen Metalle entspricht das der Amalgame der edlen und unedlen Metalle: Zusatz edler Metalle zum Quecksilber kann natürlich dessen Ladungssinn gegen Glas nicht ändern; Zusatz unedler Metalle bringt ihn von bestimmter Konzentration ab zur Umkehr. Und zwar ist die dazu erforderliche Konzentration um so geringer, je höher die Lösungstension des Metalls ist: Von Na genügt weniger als 0,001 Proz. im Quecksilber, um negative Aufladung gegen Glas zu bewirken, während bei Cd und Sn 5 bis 10 Proz. dazu nötig sind.

14. Zur Erklärung der Aufladung der Metalle gegen Glas bietet sich die folgende Annahme:

Alle Metalle geben infolge ihrer hohen Elektronenkonzentration Elektronen an das sie berührende Dielektrikum ab und laden sich deshalb selbst positiv. Dieser Wirkung überlagert sich eine zweite, welche darauf beruht, daß die Metalle eine Lösungstension gegenüber dem Dielektrikum besitzen, derzufolge sie positive Ionen in das Lösungsmittel entsenden, also selbst negativ geladen zurückbleiben. Die Aufladung, die wir beobachten, ist der aus diesen beiden gegeneinander gerichteten Wirkungen resultierende Effekt. Es laden sich also Metalle von hoher Lösungstension negativ gegen Glas, weil bei ihnen die Ionenabgabe die Elektronenabgabe überwiegt. Metalle, bei welchen Ionenabgabe und Elektronenabgabe

beinahe gleich sind, zeigen nur geringe Aufladung. So erklärt es sich, daß Kupfer nur schwache positive Aufladung zeigt, Silber dagegen, bei dem die Wirkung der Lösungstension ganz zurücktritt, sehr starke (vgl. S. 260).

Es wird den Gegenstand weiterer Untersuchungen zu bilden haben, wie die Metalle sich gegen andere Dielektrika als Glas aufladen. Die Auswahl ist nicht groß, da die Dielektrika eine Behandlung vertragen müssen, die wie das Felsenglas die Herstellung des zur Erzielung reproduzierbarer Versuche mit Metallen erforderlichen Hochvakuums ermöglicht; es wird hier in erster Linie Quarz in Betracht zu ziehen sein.

15. Zusammenfassung: 1. Es wird gezeigt, daß die Elektrizitätserregung bei der Berührung zweier Dielektrika auch in dem mit den jetzigen Hilfsmitteln erreichbaren äußersten Hochvakuum — also bei weitgehendem Ausschluß von Gas- und Feuchtigkeitsresten — auftritt. Der Ladungssinn entspricht in allen Fällen dem Ladungsgesetz für Dielektrika.

2. Metalle und Amalgame zeigen im Hochvakuum gegen Glas eine Aufladung, deren Sinn — im Gegensatz zu früheren Versuchen über den gleichen Gegenstand — stets reproduzierbar ist. Das Vorzeichen dieser Ladung ist von dem elektrochemischen Charakter des Metalls abhängig.

Göttingen, Photochem. Abt. d. physik.-chem. Inst., Februar 1921.



Gasthermometrische Messungen zwischen −193 und −258°.

Von **F. Henning**.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 22. April 1921.)

Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen wurden bereits in den Jahren 1913 und 1914 ausgeführt. Ihre Veröffentlichung ist bisher unterblieben, weil sich bei den gasthermometrischen Messungen mit dem Heliumthermometer konstanter Dichte ein Spannungskoeffizient für dieses Gas ergab, der unter Annahme der absoluten Temperatur des Eispunktes zu $T_0 = 273{,}09^0$ mit den Folgerungen aus den üblichen Zustandsgleichungen unvereinbar erschien. Inzwischen haben im Jahre 1920 durchgeführte umfangreiche Untersuchungen [1]) über die mittleren Ausdehnungskoeffizienten α und die mittleren Spannungskoeffizienten β zwischen 0 und 100° von Helium, Wasserstoff und Stickstoff ergeben, daß folgende Beziehungen gelten, wenn p_0 den Druck des Gases bei 0° in Meter Quecksilber bezeichnet:

für Helium . . . . . $10^7 \alpha = 36604 - 19 p_0$,
$10^7 \beta = 36604 - 4 p_0$,

für Wasserstoff . . . $10^7 \alpha = 36604 - 12 p_0$,
$10^7 \beta = 36604 + 17 p_0$,

für Stickstoff . . . . $10^7 \alpha = 36604 + 127 p_0$,
$10^7 \beta = 36604 + 134 p_0$,

und daß die absolute Temperatur des Eispunktes 273,20° beträgt. Damit sind die 1913 und 1914 beobachteten Werte der Spannungskoeffizienten von Helium bestätigt, und nunmehr die Zweifel an der Richtigkeit jener gasthermometrischen Beobachtungen beseitigt.

Es handelte sich bei diesen Beobachtungen zunächst um den Vergleich des Helium- und des Stickstoffthermometers mit denselben Platinwiderstandsthermometern 29, 30, 31 und 32, die im Jahre 1912 [2]) zwischen 0 und −193° an das Wasserstoffthermometer (im folgenden kurz als H_2 1912 bezeichnet) angeschlossen waren. Dadurch wurde es möglich, die Unterschiede in den Angaben der verschiedenen Gasthermometer festzustellen. Ferner konnte, da die Messungen mit dem Heliumthermometer bis −258° ausgedehnt wurden, die Reihe der

[1]) F. Henning u. W. Heuse, ZS. f. Phys. 1921 (die Arbeit befindet sich im Druck).

[2]) F. Henning, Ann. d. Phys. **40**, 635—667, 1913.

früher aufgestellten Fixpunkte um den normalen Siedepunkt des Wasserstoffs vergrößert und die Eichung der Platinthermometer bei tieferen Temperaturen vorgenommen werden, als bisher geschehen war. Schließlich wurde auch der Widerstand von reinem Kupfer und Blei, sowie von Wolfram bei der Temperatur der flüssigen Luft und des flüssigen Wasserstoffs ermittelt. In dem für die Veränderung des Widerstandes so wichtigen Gebiete zwischen der Temperatur des unter vermindertem Druck siedenden Sauerstoffs (— 210°) und der Temperatur des normal siedenden Wasserstoffs (— 253°) konnten bisher aus Mangel an einem geeigneten Kryostaten noch keine Messungen durchgeführt werden.

Die Anordnung des Gasthermometers und die Art der Messung war die gleiche wie bei meinen früheren Beobachtungen mit dem Wasserstoffthermometer. Anfangs war auch das Gasthermometergefäß dasselbe; später wurde es durch ein ähnliches ersetzt, das ebenfalls aus Glas 59^{III} bestand.

Hinzuzufügen ist nur eine Bemerkung über die thermische Ausdehnung des Glases 59^{III} zwischen $t = -190$ und $-258°$. Da bisher hierüber keine Messungen vorliegen, so ist die früher bis $-191°$ gültig gefundene Formel extrapoliert worden. Diese lautet, wenn λ den kubischen Ausdehnungkoeffizienten des Glases bedeutet:

$$\lambda = 15{,}942 \,.\, 10^{-6} + 0{,}01818\, t \,.\, 10^{-6}.$$

Hieraus folgt, daß das Gefäßvolumen bei $-258°$ um 0,521 Prom. kleiner ist als bei $-191°$. Wäre das Volumen des Gefäßes in tiefer Temperatur um diesen ganzen Betrag falsch angenommen, so würde die Berechnung der Temperatur dadurch um $dT = 0{,}000521\, T$ unrichtig werden, wenn T die absolute Temperatur bezeichnet. Für $T = 20°$ betrüge der Fehler erst 0,01°; er käme also noch kaum in Betracht.

Die Beobachtungen.

Es möge genannt werden:

V_0 das Volumen des Thermometergefäßes bei 0°, wenn im Innern der Druck 0, außerhalb desselben der Druck der Atmosphäre herrscht.

v das schädliche Volumen.

p_0 der Druck des Gases bei 0° in Meter Hg.

$\varkappa$ der Koeffizient der elastischen Dehnung des Gefäßes für eine Druckänderung von 1 m Hg.

Die Temperatur des Gasthermometers wurde stets mit demjenigen Spannungskoeffizienten des Gases berechnet, der mit der betreffenden Füllung beobachtet wurde.



1. Heliumfüllung I.

$$V_0 = 99{,}74\ \text{ccm};\quad v = 0{,}859\ \text{ccm};\quad p_0 = 0{,}709\ \text{m Hg};$$
$$\beta . 10^7 = 36\,604;\quad \varkappa . 10^6 = 42.$$

Der Druck des Gases beim Eispunkt nahm regelmäßig ab, und zwar pro Tag um 0,0033 mm Hg. Tabelle 1 enthält den Vergleich der im Jahre 1912 mit dem Wasserstoffthermometer geeichten Widerstandsthermometer Nr. 29 bis 32 und Nr. 1 mit dem Heliumthermometer: Der Unterschied Δt gibt den Unterschied zwischen beiden Gasthermometern.

Tabelle 1.

1913	He-Thermometer	Δt (He I — H_2 1912)				
		29	30	31	32	1
12. Febr. . .	— 193,02°	—	—	+ 0,089°	+ 0,054°	—
14. „ . .	— 192,79	+ 0,033°	+ 0,029°	—	—	—
14. „ . .	— 192,68	—	—	+ 0,082	+ 0,056	—
25. „ . .	— 193,28	—	—	+ 0,083	+ 0,070	—
21. Mai . .	— 193,37	+ 0,024	—	—	+ 0,048	—
21. „ . .	— 193,28	—	+ 0,038	+ 0,065	—	—
21. „ . .	— 193,15	—	—	—	—	+ 0,063°
Mittel . .	— 193,08	+ 0,029	+ 0,034	+ 0,080	+ 0,057	+ 0,063

Als Mittel aus allen Widerstandsthermometern folgt hiernach, daß bei — 193° das Heliumthermometer vom Anfangsdruck 0,709 m Hg eine um 0,053° höhere Temperatur anzeigt als das Wasserstoffthermometer vom Anfangsdruck 0,740 m Hg.

Außerdem wurden noch die Platinthermometer 33, 34, 35 mit dem Gasthermometer verglichen. Folgendes sind ihre Widerstände R_0 bei 0° und ihre Temperaturkoeffizienten $\alpha = \frac{R_{100} - R_0}{100\, R_0}$.

Tabelle 2.

Pt-Thermometer	R_0 Ohm	$\alpha . 10^2$
33	21,049 9	0,391 00
34	20,920 6	0,391 11
35	5,246 09	0,392 06

Die Widerstandsmessung geschah durch Vergleich mit einer Normalbüchse von 20 Ohm, die bei 18° den Widerstand 19,9993 Ohm besitzt. Die Thermometer 33 und 34 waren vor Beginn der eigentlichen Messungen außer bei hoher Temperatur auch durch Eintauchen in flüssigen Wasserstoff gealtert worden; dabei nahm ihr Widerstand um 3 bis 4 Zehntausendstel seines Betrages ab. Wiederholte Abkühlung der Drähte verursachte keine weitere Änderung des Wider-

standes mehr. Bei Thermometer 35 wurde nach der ersten Abkühlung auf — 253° eine Widerstandszunahme um 2 Zehntausendstel beobachtet.

Die älteren Thermometer 29 bis 32 zeigten auch bei der ersten Abkühlung auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs keine Veränderung.

Zu bemerken ist, daß die Drähte 29, 30, 33, 34 und 35 mit den flüssigen Gasen in unmittelbare Berührung traten, während 31 und 32 in geschlossenen mit Luft gefüllten Glasröhren steckten, und also für Messungen unter — 193° nicht in Frage kamen.

Tabelle 3 enthält die Widerstandsverhältnisse R_t/R_0 einiger Thermometer bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs und, soweit die Thermometer früher noch nicht in tiefer Temperatur beobachtet wurden, auch bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Tabelle 3.

1913	He-Thermometer	R_t/R_0						
		29	30	33	34	35	Pb IV	Pb V
18. März	— 252,85°	0,007 363	0,007 332	—	—	—	—	—
4. April	— 252,80	0,007 403	0,007 391	0,008 185	0,008 057	—	0,043 71	0,031 03
21. Mai	— 193,15	—	—	—	—	0,200 67	—	—
21. „	— 193,15	—	—	0,202 92	0,202 73	—	—	—

Pb IV und Pb V sind 0,5 mm dicke Bleidrähte, die sich innerhalb eines geschlossenen Glasrohres in einer Wasserstoffatmosphäre befanden. Sie sind neben anderen Bleithermometern schon früher[1]) näher beschrieben worden.

Während der Beobachtungen mit dem flüssigen Wasserstoff siedete das Gas unter dem Druck p der Atmosphäre. Aus den Angaben des Heliumthermometers wurde die normale Siedetemperatur t_n abgeleitet, indem der von Cath und Kamerlingh Onnes[2]) beobachtete Temperaturkoeffizient für den Sättigungsdruck des Gases angenommen wurde, der am normalen Siedepunkt 225 mm/Grad beträgt. Tabelle 4 enthält hierüber nähere Angaben.

Tabelle 4.

1913	Barometer p mm Hg	t beobachtet	t_n
18. März . .	747,5	$-252,84_6^0$	$-252,79_1^0$
4. April . .	759,9	$-252,80_4$	$-252,80_4$
			$-252,80^0$

[1]) F. Henning, l. c. 1913.

[2]) P. G. Cath und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden, Nr. 152a.

2. Heliumfüllung II.

$$V_0 = 99{,}74\,\text{ccm};\quad v = 0{,}859\,\text{ccm};\quad p_0 = 0{,}801\,\text{m Hg};$$
$$\beta\,.\,10^7 = 36\,597;\quad \varkappa\,.\,10^6 = 42.$$

Nach Abpumpen des Meßgases wurde das Hauptgefäß abgenommen und von neuem an die zum Manometer führende Verbindungskapillare angekittet. Bei der neuen Füllung zeigte sich wiederum eine ständige Verminderung des Druckes, die im Mittel 0,0054 mm pro Tag betrug. Unter Einführung der gleichen Bezeichnung wie in Tabelle 1 sind die Beobachtungen mit diesem Thermometer durch folgende Zahlen darstellbar:

Tabelle 5.

1913	He-Thermometer	Δt (He II — H_2 1912)			
		29	30	31	32
7. Juli . . .	— 193,34°	— 0,008°	—	+ 0,009°	—
7. „ . . .	— 193,23	—	+ 0,002°	—	+ 0,014°

Im Mittel ergibt sich hiernach die beobachtete Differenz zu + 0,004°.

Mit der zweiten Heliumfüllung wurden weitere Messungen nicht ausgeführt.

3. Heliumfüllung III.

$$V_0 = 100{,}74\,\text{ccm};\quad v = 0{,}849\,\text{ccm};\quad p_0 = 0{,}748\,\text{m Hg};$$
$$\beta\,.\,10^7 = 36\,600;\quad \varkappa\,.\,10^6 = 33.$$

Für die dritte Heliumfüllung kam ein neues Gasthermometergefäß aus Glas 59^{III} zur Verwendung. Es sollte erprobt werden, ob die Beobachtungen Ergebnisse lieferten, die von denen der ersten und zweiten Heliumfüllung abwichen, wenn ein Gefäß benutzt wurde, das noch nicht mit Wasserstoff in Berührung gekommen war. Mit dieser Füllung konnten nur Messungen des Spannungskoeffizienten durchgeführt werden, da nach deren Abschluß in der Glaskapillare zwischen Gefäß und Manometer ein Sprung entstand.

4. Stickstofffüllung.

$$V_0 = 97{,}42\,\text{ccm};\quad v = 0{,}856\,\text{ccm};\quad p_0 = 0{,}756\,\text{m Hg};$$
$$\beta\,.\,10^7 = 36\,703;\quad \varkappa\,.\,10^6 = 35.$$

Ein drittes Gefäß wurde zunächst mit Stickstoff gefüllt, um bei dem damaligen Mißtrauen gegen den beobachteten Wert für den Spannungskoeffizienten des Heliums zu prüfen, ob die Meßanordnung den wohlbekannten Spannungskoeffizienten des Stickstoffs richtig

lieferte. Der Eispunktsdruck p_0 nahm im Mittel um 0,0035 mm Hg pro Tag zu. Der beobachtete Spannungskoeffizient steht in befriedigender Übereinstimmung mit den Messungen von Chappuis[1]), nach denen der Spannungskoeffizient den Wert $\beta = 0{,}0036714$ besitzen sollte und mit den Beobachtungen von Heuse und dem Verfasser, nach denen $\beta = 0{,}0036705$ zu erwarten gewesen wäre. Mit dieser Stickstoffüllung wurde eine Reihe von Vergleichungen zwischen dem Gasthermometer und den Platinthermometern 29 und 30 ausgeführt, um ein Urteil über die Abweichung der gasthermometrischen Messung von der wahren Temperatur zu gewinnen, wenn das Meßgas seinem Kondensationspunkt nahe kommt. Tabelle 6 enthält alle hierauf bezüglichen Daten.

Tabelle 6.

1914	t Stickstoff	Δt (N_2 — H_2 1912)	
		29	30
30. Jan.	— 193,56°	— 0,251°	— 0,246°
3. Febr.	— 193,76	— 0,280	— 0,268
10. „	— 183,11	— 0,189	— 0,184
11. „	— 183,15	— 0,216	— 0,189
12. „	— 183,22	— 0,190	— 0,180
19. „	— 97,44	+ 0,012	— 0,033
20. „	— 98,96	+ 0,092	— 0,020
3. März	— 100,62	— 0,043	— 0,045

Die Messungen in der Nähe von — 100° wurden in dem früher beschriebenen[2]) Kryostaten mit Petrolätherfüllung ausgeführt.

5. Heliumfüllung IV.

$$V_0 = 97{,}42 \text{ ccm}; \quad v = 0{,}856 \text{ ccm}; \quad p_0 = 0{,}777 \text{ m Hg};$$
$$\beta \cdot 10^7 = 36603; \quad \varkappa \cdot 10^6 = 35.$$

Nach Entfernung des Stickstoffs wurde dasselbe Gefäß mit Helium beschickt. Der Eispunktsdruck zeigte keine merkliche Veränderung.

Tabelle 7.

1914	t He-Thermometer	Δt (He IV bis H_2 1912)			
		29	30	31	32
30. März	— 192,96°	—	+ 0,064°	+ 0,116°	—
30. „	— 192,70	+ 0,065°	—	—	+ 0,071°
18. April	— 193,38	+ 0,069	+ 0,064	—	—

[1]) P. Chappuis, Trav. et Mém. du Bur. Int. **6**, 1888.
[2]) F. Henning, ZS. f. Instrkde. **33**, 33, 1913.

Zunächst wurde wiederum eine Vergleichung des Gasthermometers mit den Platinwiderstandsthermometern 29 bis 32 bei der Temperatur der flüssigen Luft durchgeführt. Hierbei ergaben sich die Daten der Tabelle 7.

Ferner sind Messungen bei den Temperaturen des unter Atmosphärendruck siedenden flüssigen Wasserstoffs, sowie des unter vermindertem Druck siedenden Sauerstoffs und Wasserstoffs vorgenommen worden. Die verdampften Gase wurden aus den wohlverschlossenen Vakuummantelgefäßen unter Verwendung des von Scheel und Heuse[1]) angegebenen Druckregulators durch eine elektrisch angetriebene Ölpumpe abgepumpt. Zur Vermeidung von Siedeverzügen diente die von Meissner[2]) beschriebene Rührvorrichtung. Hierbei ergaben sich die in Tabelle 8 aufgeführten Werte für die Widerstandsverhältnisse R_t/R_0 bei der Temperatur t und der Temperatur 0° (Eispunkt).

Tabelle 8.

1914	t He-Thermometer	R_t/R_0			
		29	30	32	35
16. Mai . .	— 202,58°	—	—	0,161 52	0,160 32
28. „ . .	— 252,82	—	—	0,007 402	0,006 000
28. „ . .	— 252,83	0,007 372	0,007 339	—	—
12. Juni . .	— 210,42	0,128 50	0,128 53	—	—
17. „ . .	— 208,79	0,135 23	0,135 30	—	—
24. „ . .	— 255,94	0,005 343	0,005 314	—	—
24. „ . .	— 256,42	0,005 114	0,005 087	—	—
9. Juli . . .	— 256,46	0,005 097	0,005 063	—	—
9. „ . . .	— 256,71	0,004 978	0,004 951	—	—
14. „ . . .	— 209,95	0,130 42	0,130 46	—	—

Am 28. Mai siedete der Wasserstoff an der freien Atmosphäre. Aus der gasthermometrischen Beobachtung läßt sich die normale Siedetemperatur t_n in der gleichen Weise ableiten, wie es in Tabelle 4 geschehen ist.

Tabelle 9.

1914	Barometer p mm Hg	t beobachtet	t_n
28. Mai . .	755,0	— 252,82₆°	252,80₄°

[1]) K. Scheel und W. Heuse, Ann. d. Phys. **37**, 83, 1912.
[2]) W. Meissner, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 267, 1914.

6. Wasserstoffüllung 1914.

$V_0 = 97{,}42$ ccm; $v = 0{,}856$ ccm; $p_0 = 0{,}815$ m Hg;
$\beta \, . \, 10^7 = 36\,606$; $\varkappa \, . \, 10^6 = 35$.

Endlich wurde dasselbe Thermometergefäß mit Wasserstoff gefüllt, um festzustellen, mit welcher Genauigkeit die Messungen vom Jahre 1912 bestätigt werden könnten. Der Eispunktsdruck änderte sich während der Dauer der Füllung vom 13. August bis 22. September 1914 nicht merklich.

Das Resultat der Vergleichung ist aus Tabelle 10 zu entnehmen, die außerdem einige Widerstandsbestimmungen für Thermometer 35 enthält.

Tabelle 10.

1914	t . H_2 1914	Δt H_2 1914 — H_2 1912			R_t/R_0
		29	30	32	35
15. August . .	— 192,03°	+ 0,026°	+ 0,026°	—	—
15. „ .	— 191,90	—	—	+ 0,057°	0,206 81
19. „ .	— 193,11	— 0,005	+ 0,005	—	—
19. „ .	— 192,97	—	—	+ 0,031	0,201 91
19. Sept. . .	— 192,41	+ 0,007	— 0,001		—
19. „ . .	— 192,26	—	—	+ 0,031	0,205 06
Mittel . .	— 192,45	+ 0,009	+ 0,010	+ 0,040	

Eine Beobachtung in flüssigem Wasserstoff, der unter einem Druck von 765,5 mm Hg siedete, ergab die gasthermometrisch gemessene Temperatur — 253,03°. Diese liegt 0,25° tiefer, als nach den Messungen mit dem Heliumthermometer anzunehmen ist, denen zufolge der siedende Wasserstoff vom genannten Druck die Temperatur — 252,78° besitzt. Dieser Temperatur sind dann auch die Widerstandsverhältnisse einiger Platinthermometer zuzuordnen, die in dasselbe Wasserstoffbad eintauchten. Die hierauf bezüglichen Beobachtungen enthält Tabelle 11.

Tabelle 11.

1914	Widerstandsverhältnis R_t/R_0 bei $t = -252{,}78^0$			
	29	30	32	35
1. Sept. . .	0,007 406	0,007 373	0,007 431	0,006 014

7. Großes Gasthermometergefäß mit Heliumfüllung V.

$V_0 = 297{,}08$ ccm; $v = 0{,}878$ ccm; $p_0 = 0{,}660$ m Hg;
$\beta \, . \, 10^7 = 36\,597$; $\varkappa \, . \, 10^6 = 55$.

Um die Frage nach dem Spannungskoeffizienten des Heliums endgültig zu beantworten, erwies es sich als notwendig, das Gas-

thermometergefäß von 100 auf 300 ccm zu vergrößern. In dieser Richtung wurden im Jahre 1915 Versuche begonnen. Nach 5jähriger Unterbrechung wurden sie in Gemeinschaft mit Herrn Heuse unter Anwendung einer vollkommeneren Einrichtung für die Druckmessung von neuem in Angriff genommen und zu Ende geführt.

Schon 1915 wurde die Anordnung so getroffen, daß neben dem Spannungskoeffizienten β auch der Ausdehnungskoeffizient α und der Kompressibilitätskoeffizient k des Heliums gemessen werden konnte. Zu dem Zweck ist neben dem Hauptgefäß V noch ein Zusatzvolumen Φ erforderlich, das je nach dem Ziel der Messung mit Quecksilber oder mit Helium zu füllen ist. Das Volumen dieses Zusatzgefäßes betrug bei 0° und dem Innendruck Null $\Phi = 80{,}000$ ccm; der Koeffizient seiner elastischen Dehnung $\varkappa' = 70 \cdot 10^{-6}$. Das Hauptgefäß V war dasselbe wie bei den späteren ausführlichen Versuchen. Das Zusatzgefäß Φ dagegen ist bei den beiden Beobachtungsreihen verschieden.

Von Mitte Februar bis Mitte März 1915 stieg der Eispunktsdruck im Mittel um 0,006 mm pro Tag und sank dann im Verlauf von 4½ Jahren um 0,55 mm. Vier Bestimmungen des Spannungskoeffizienten im Februar und März 1915 lieferten $\beta = 0{,}003\,6597$ und zwei an derselben Gasfüllung im Juni 1919 vorgenommene Messungen ergaben $\beta = 0{,}003\,6598$. Im Jahre 1915 wurden vier Beobachtungen des Ausdehnungskoeffizienten α und 5 Beobachtungen der Kompressibilität k_0 bei 0° vorgenommen. Im Mittel ergab sich hiernach $\alpha = 0{,}003\,6592$ und $k_0 = 0{,}000\,60$ pro m Hg. Der mittlere Beobachtungsfehler für diese letzte Zahl beläuft sich auf 0,000 24.

An zwei Tagen wurde dieses Gasthermometer bei der Temperatur der flüssigen Luft mit den Widerstandsthermometern 29, 30 und 32 verglichen. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Tabelle 12.

1915	t He-Thermometer	Δt (He V — H_2 1912)		
		29	30	32
1. März . .	— 192,97°	—	+ 0,018°	+ 0,036°
1. „ . .	— 192,74	+ 0,048°	—	—
6. „ . .	— 193,39	+ 0,019	+ 0,004	—
6. „ . .	— 193,17	—	—	+ 0,048

8. Argonfüllung 1911.

$$V_0 = 259{,}3 \text{ ccm}; \quad v = 0{,}825 \text{ ccm}; \quad p_0 = 0{,}620 \text{ m Hg};$$
$$\beta \cdot 10^7 = 36\,684; \quad \varkappa \cdot 10^6 = 63.$$

Als Anhang zu den mitgeteilten Beobachtungen sollen hier noch einige Messungen mit dem Argonthermometer aus dem Jahre 1911

wiedergegeben werden, bei denen ein Gefäß aus Quarzglas zur Verwendung kam, dessen thermische Ausdehnung nach der von Scheel[1]) ermittelten Formel berechnet wurde. Änderungen des Eispunktsdruckes ließen sich nicht feststellen. Das Gasthermometer wurde mit den Platinthermometern 27 und 28 verglichen, die später an das Wasserstoffthermometer angeschlossen wurden. Als Mittel aus einer größeren Zahl von Beobachtungen ergab sich bei der Wasserstofftemperatur — 182,99 nach dem Argonthermometer — 183,24°.

Es kam hier dasselbe Gefäß zur Verwendung, welches früher für das Stickstoff-Quarzglas-Thermometer diente, mit dem der Siedepunkt des Schwefels[2]) bestimmt war. In dieser Anordnung hatte sich der Spannungskoeffizient des Stickstoffs zu $10^7 . \beta = 36684$ (also ebenso wie bei Argon und in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen von 1920) ergeben.

Im Anschluß an die Stickstoff- und Argonfüllung wurde dasselbe Quarzglasgefäß mit Helium und Wasserstoff gefüllt. Während es sich für Stickstoff und Argon als völlig undurchlässig erwiesen hatte, sank der etwa 0,70 m betragende Eispunktsdruck der Heliumfüllung stündlich um etwa 0,01 mm, wenn das Gefäß auf Zimmertemperatur blieb und um etwa 0,1 mm, wenn es auf 100° geheizt wurde.

Bei der Wasserstoffüllung vom Eispunktsdruck $p_0 = 0{,}72$ m Hg sank der Druck zunächst um 0,03 mm pro Tag, dann allmählich weniger und nach 30 Tagen noch um etwa 0,005 mm pro Tag.

Zusammenfassung der Beobachtungen.

a) Die Spannungskoeffizienten. In Tabelle 13 sind die bei den verschiedenen Füllungen beobachteten Spannungskoeffizienten der Gase den Werten gegenübergestellt, die sich aus den auf S. 264 angegebenen Gleichungen berechnen lassen.

Tabelle 13.

Füllung	p_0 m Hg	$\beta . 10^7$ beobachtet	$\beta . 10^7$ berechnet	$\Delta\beta . 10^7$ beob.-ber.	V_0 ccm
He I . . .	0,710	36 604	36 601	+ 3	99,74
He II . . .	0,801	36 597	36 601	— 4	99,74
He III . . .	0,748	36 600	36 601	— 1	100,74
N_2	0,756	36 703	36 705	— 2	97,42
He IV . . .	0,777	36 603	36 601	+ 2	97,42
H_2 1914 . .	0,815	36 606	36 618	— 12	97,42
He V . . .	0,660	36 597	36 601	— 4	297,08
Ar	0,620	36 684	—	—	259,3

[1]) K. Scheel, Verh. d. D. Phys. Ges. 9, 718—721, 1907.

[2]) L. Holborn und F. Henning, Ann. d. Phys. 35, 766, 1911.

Für den Ausdehnungskoeffizienten α und den Kompressibilitätskoeffizienten k_0 bei 0° wurde mit der fünften Heliumfüllung (He V) beobachtet:

$$\alpha . 10^7 = 36592, \quad k_0 . 10^6 = 60 \pm 24,$$

während den genauen Messungen vom Jahre 1920

$$\alpha . 10^7 = 36591, \quad k_0 . 10^6 = 45$$

entspricht.

Die Übereinstimmung der mit verschiedenen Versuchsanordnungen gewonnenen Koeffizienten ist sehr befriedigend, wenn man die Wasserstoffüllung 1914 ausnimmt. Ein Grund für die hier auftretende größere Abweichung ist nicht angebbar. Die Wasserstofffüllung vom Jahre 1912 in dem Gefäß von 99,74 ccm ergab bei einem Eispunktsdruck von $p_0 = 0{,}740$ m Hg den Spannungskoeffizienten $\beta . 10^7 = 36614$, der nur drei Einheiten der letzten Stelle kleiner ist, als den Beobachtungen vom Jahre 1920 entspricht.

b) Temperaturdifferenz des Helium- und Wasserstoffthermometers bei —193°. Nach Tabelle 10 stimmen die Messungen mit den Wasserstoffthermometern vom Jahre 1912 und vom Jahre 1914 innerhalb der Meßgenauigkeit, d. h. auf etwa 0,02° überein.

Aus dem Vergleich zwischen den Platinthermometern 29 bis 32, die mit dem Wasserstoffthermometer 1912 (Eispunktsdruck $p_0 = 0{,}740$ m Hg) geeicht wurden, und vier Heliumthermometern ersieht man (vgl. Tabelle 14), daß das Heliumthermometer bei —193° eine um 0,04° höhere Temperatur angibt.

Tabelle 14.

Füllung	t He-Thermometer	Δt (He — H_2 1912)			
		29	30	31	32
He I	— 193,1°	+ 0,029°	+ 0,034°	+ 0,080°	+ 0,057°
He II . . .	— 193,3	— 0,008	+ 0,002	+ 0,009	+ 0,014
He IV . . .	— 193,0	+ 0,067	+ 0,064	+ 0,116	+ 0,071
He V . . .	— 193,1	+ 0,034	+ 0,011	—	+ 0,042
Mittel . .	— 193,1	+ 0,031	+ 0,028	+ 0,068	+ 0,046
		+ 0,043°			

Nach der Zustandsgleichung von Clausius-Berthelot folgt dieser Unterschied zu + 0,03° [1]).

c) Korrektion des Wasserstoff-, des Stickstoff- und des Argonthermometers in der Nähe des Kondensationspunktes. Die Unterschiede zwischen einem Stickstoffthermometer vom Eispunktsdruck 0,756 m Hg (N_2; 0,76) und einem Wasserstoffthermometer

[1]) Vgl. F. Henning, Temperaturmessung. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1915, S. 269.

vom Eispunktsdruck 0,842 m Hg (H_2; 0,84) sind aus Tabelle 6 zu entnehmen. Ihre Mittelwerte sind hier den Werten für die Korrektionen des Stickstoffthermometers auf die thermodynamische Skala (Th. Sk.) gegenübergestellt, wie sie nach der Clausius-Berthelotschen Zustandsgleichung berechnet wurden.

Tabelle 15.

t H_2-Skala	(H_2; 0,84) — (N_2; 0,76) beobachtet	(Th. Sk.) — (N_2; 0,76) berechnet
— 193,4°	+ 0,26°	+ 0,65°
— 183,0	+ 0,19	+ 0,53
— 99,0	+ 0,03	+ 0,10

Die Zustandsgleichung liefert für die Unterschiede zwischen der thermodynamischen Skala und derjenigen des Stickstoffthermometers 2,5- bis 3 mal größere Werte, als die Unterschiede zwischen den beiden Gasskalen betragen, von denen die Skala des Wasserstoffthermometers sich nur um wenige hundertstel Grad von der thermodynamischen unterscheidet.

Dagegen stellt die Zustandsgleichung die Ergebnisse mit dem Wasserstoffthermometer noch bei — 252,8° ziemlich gut dar. Nach der Rechnung liegt die thermodynamische Temperatur hier um 0,20° höher als die Temperatur nach dem Wasserstoffthermometer mit dem Eispunktsdruck 0,815 m Hg, während die Beobachtung mit der Wasserstoffüllung 1914 den Unterschied zwischen der Wasserstoffskala und der hier noch als nahezu ideal anzunehmenden Heliumskala zu 0,25° ergab.

Für Argon in der Nähe der Sättigung scheint die Zustandsgleichung wieder zu versagen, da aus ihr der Unterschied zwischen dem Argonthermometer vom Eispunktsdruck $p_0 = 0{,}62$ m Hg und dem Wasserstoffthermometer 1912 bei $t = -183^0$ zu $\Delta t = +0{,}48^0$ folgt, während nur $\Delta t = +0{,}25^0$ beobachtet wurde.

d) **Die normalen Siedepunkte von Wasserstoff und Sauerstoff.** Der Siedepunkt des Wasserstoffs wurde mit zwei verschiedenen Heliumthermometern beobachtet. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Tabelle 16.

Füllung	$10^7 \beta$	t
He I	36 604	— 252,80°
He IV	36 603	— 252,80
	Mittel:	— 252,80

Cath und Kamerlingh Onnes[1]) bestimmten den normalen Siedepunkt des Wasserstoffs mit einem Heliumthermometer vom Eispunktsdruck 1,00 m Hg zu $t = -252,70^0$. Sie haben den Spannungskoeffizienten des Gases nicht direkt gemessen, sondern ihn unter Annahme des Spannungskoeffizienten eines idealen Gases zu $\gamma = \frac{1}{273,09} = 0,0036618$ aus den Isothermen des Heliums zu 0,0036614 berechnet. Nun ist aber nach unseren Messungen vom Jahre 1920 für den Koeffizienten des idealen Gases der Wert $\gamma = 0,0036604$ zu setzen, so daß man in guter Übereinstimmung mit unseren Versuchen für den Spannungskoeffizienten des Heliums bei 1,00 m Hg Eispunktsdruck den Wert $\beta . 10^7 = 36600$ berechnet. Unter Einsetzung dieser Zahl folgt aus den Messungen von Cath und Kamerlingh Onnes der normale Siedepunkt des Wasserstoffs in Übereinstimmung mit den vorliegenden Bestimmungen zu $t = -252,80^0$.

Bei dieser Gelegenheit muß der von Cath und Kamerlingh Onnes[2]) ausgesprochene Verdacht zurückgewiesen werden, daß der von mir mit dem Wasserstoffthermometer bestimmte normale Siedepunkt des Sauerstoffs mit einer Unsicherheit behaftet sei, die aus einer fehlerhaften Ermittlung des schädlichen Volumens herrühren soll. Diese Annahme gründet sich offenbar darauf, daß ich den Spannungskoeffizienten des Wasserstoffs beim Eispunktsdruck $p_0 = 0,74$ m Hg zu $\beta = 0,0036614$ ermittelt habe, während die holländischen Forscher statt dessen $\beta = 0,0036625$ erwarten. Inzwischen ist, wie bereits hervorgehoben, der von mir beobachtete Koeffizient durch umfangreiche Messungen bestätigt worden. Es entsteht deshalb die Frage, wie weit die im Leidener Laboratorium ermittelte Siedetemperatur des Sauerstoffs zu korrigieren ist.

Sie wurde von Kamerlingh Onnes und Braak[3]) mit einem Wasserstoffthermometer ($p_0 = 1,1$ m Hg, $\beta = 0,0036627$) nach Reduktion auf die thermodynamische Skala zu $t = -182,99^0$ gefunden, indem der Spannungskoeffizient des Gases nach Messungen von Kamerlingh Onnes und Boudin[4]) zu $\beta = 0,0036627$ angesetzt wurde. Ferner fand Cath[5]) unter Benutzung desselben Heliumthermometers, das Cath und Kamerlingh Onnes zur Bestimmung des Wasserstoffsiedepunktes benutzten, den normalen Siedepunkt des Sauerstoffs zu $t = -182,96^0$.

---

[1]) P. G. Cath und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden, Nr. 152a.
[2]) l. c., S. 10.
[3]) H. Kamerlingh Onnes und C. Braak, Comm. Leiden, Nr. 107a, 1908.
[4]) H. Kamerlingh Onnes und Boudin, Comm. Leiden, Nr. 60, 1900.
[5]) P. G. Cath, Comm. Leiden, Nr. 152d, S. 48.

Tabelle 17.

Beobachter	Gas	p_0 m Hg	Spannungskoeffizient $\beta \cdot 10^7$ angenommen	Spannungskoeffizient $\beta \cdot 10^7$ richtig	t beobachtet	t korrigiert
K. Onnes und Braak .	H_2	1,10	36 627	36 623	— 182,98°	— 182,96°
Cath	He	1,00	36 614	36 600	— 182,96	— 182,89

Die Zusammenstellung der Tabelle 17 enthält neben den Spannungskoeffizienten, welche die holländischen Forscher zu der Berechnung der Siedetemperatur annahmen, ohne sie an dem Gasthermometer, das zur Temperaturmessung diente, direkt zu bestimmen, diejenigen, welche nunmehr statt dessen einzusetzen sind, sowie die Siedetemperaturen, die sich mit den verschiedenen Koeffizienten ergeben. Die Korrektion auf die thermodynamische Skala ist bereits überall durchgeführt.

Hiernach steht die Bestimmung von Kamerlingh Onnes und Braak mit der von mir gefundenen Siedetemperatur — 182,97° in guter Übereinstimmung, während die nach den Cathschen Messungen berechnete Zahl fast 0,10 höher liegt.

e) Der Widerstand von Platin unterhalb — 183°. Die umfangreichsten Beobachtungen beziehen sich auf die Platinthermometer 29 und 30, doch bedürfen auch diese noch der Ergänzung, um den Widerstand der Platindrähte im Bereich der Temperaturen des flüssigen Sauerstoffs und des flüssigen Wasserstoffs mit Sicherheit angeben zu können. Bevor weitere Beobachtungen vorliegen, kann das Widerstandsverhältnis R_t/R_0 von Thermometer 29 unterhalb — 192° durch die Gleichung

$$\log\left[\frac{R_t}{R_0} - 0{,}003\,798\right] = -1{,}699\,78 + 0{,}756\,055 \log T - 35{,}3843\,\frac{1}{T}$$

berechnet werden, in der $T = t + 273{,}20$ zu setzen ist und t sich auf das Heliumthermometer konstanten Volumens ($p_0 = 0{,}76$ m Hg) bezieht. Hiernach sind die Widerstandsverhältnisse der Tabelle 18 für Temperaturen unterhalb — 192° und alle Zahlen der Tabelle 19 berechnet. Die Widerstandsverhältnisse der Tabelle 18 für Temperaturen oberhalb — 192° sind in Anlehnung an die älteren Beobachtungen interpoliert.

Für Thermometer 31 sind die Widerstandsverhältnisse im Bereich der Tabelle 18 um sechs Einheiten der letzten Stelle zu erhöhen und im Bereich der Tabelle 19 um 28 Einheiten der letzten Stelle zu erniedrigen.

In Tabelle 20 sind die Beobachtungen mit den Thermometern 29 und 30, die mit verschiedenen Gasthermometern gewonnen wurden,



Tabelle 18.

t He-Thermometer	$\frac{R_t}{R_0}$	t He-Thermometer	$\frac{R_t}{R_0}$	t He-Thermometer	$\frac{R_t}{R_0}$
— 183°	0,246 05	— 193°	0,202 72	— 203°	0,159 43
— 184	0,241 73	— 194	0,198 33	— 204	0,155 19
— 185	0,237 41	— 195	0,193 96	— 205	0,150 97
— 186	0,233 09	— 196	0,189 58	— 206	0,146 77
— 187	0,228 77	— 197	0,185 23	— 207	0,142 60
— 188	0,224 44	— 198	0,180 90	— 208	0,138 44
— 189	0,220 11	— 199	0,176 57	— 209	0,134 31
— 190	0,215 78	— 200	0,172 26	— 210	0,130 21
— 191	0,211 45	— 201	0,167 97	— 211	0,126 13
— 192	0,207 10	— 202	0,163 69		

Tabelle 19.

t He-Thermometer	$\frac{R_t}{R_0}$	t He-Thermometer	$\frac{R_t}{R_0}$	t He-Thermometer	$\frac{R_t}{R_0}$
— 252,0°	0,008 103	— 254,0°	0,006 474	— 256,0°	0,005 302
— 252,5	0,007 651	— 254,5	0,006 140	— 256,5	0,005 074
— 253,0	0,007 229	— 255,0	0,005 834	— 257,0	0,004 871
— 253,5	0,006 837	— 255,5	0,005 554	— 257,5	0,004 680

Tabelle 20.

t He-Thermometer beobachtet	$\frac{R_t}{R_0}$ 29	$\frac{R_t}{R_0}$ 30	t beobachtet 29	t berechnet 30
— 193,00°	0,202 73	0,202 80	0,00°	0,00°
— 208,79	0,135 23	0,135 30	— 0,01	0,00
— 209,95	0,130 42	0,130 46	0,00	0,00
— 210,42	0,128 50	0,128 53	0,00	0,00
— 252,78	0,007 406	0,007 373	+ 0,01	+ 0,02
— 252,80	0,007 403	0,007 391	— 0,01	— 0,02
— 252,83	0,007 372	0,007 339	0,00	+ 0,01
— 252,85	0,007 363	0,007 332	— 0,01	± 0,00
— 255,94	0,005 343	0,005 314	— 0,02	— 0,02
— 256,42	0,005 114	0,005 087	— 0,01	— 0,01
— 256,46	0,005 097	0,005 063	— 0,01	± 0,00
— 256,71	0,004 978	0,004 951	+ 0,03	+ 0,02

nach der Temperatur geordnet und mit den Tabellen 18 und 19 verglichen. Alle Temperaturangaben beziehen sich auf die Heliumskala. Die Widerstandsverhältnisse bei — 193° sind aus den Messungen vom Jahre 1912 abgeleitet und hier noch einmal angegeben, um ihre Übereinstimmung mit der oben genannten Gleichung zu zeigen.

f) Widerstandsverhältnisse R_t/R_0 verschiedener Metalle. Tabelle 21 enthält eine Zusammenstellung über die Widerstandsverhältnisse einiger Metalle, deren Temperatur teils direkt mit dem Gas-

Tabelle 21.

Metall	R_t/R_0				
	+ 100°	— 76°	— 183°	— 192°	— 252,8°
Platin 1	1,386 24	0,698 14	0,254 82	0,216 26	0,016 94
„ 33	1,391 00	0,694 76	0,247 00	0,208 08	0,008 193
„ 34	1,391 11	0,694 68	0,246 82	0,207 90	0,008 065
„ 35	1,392 05	0,693 99	0,245 28	0,206 29	0,006 098
Kupfer 36	1,430 3	—	—	—	0,008 523
„ 37	1,430 51	0,657 39	0,188 68	—	0,006 291
Blei IV	1,416	0,702 7	0,306 0	0,273 3	0,043 71
„ V	1,422	0,698 7	0,296 5	0,263 5	0,031 03
Wolfram	1,463 0	0,652 3	0,194 2	0,156 4	—

thermometer, teils durch geeichte Platinwiderstandsthermometer bestimmt wurde.

Platin 1 ist ein ziemlich unreines Platin aus englischer Quelle. Im Gegensatz hierzu muß Platin 35 wegen seines besonders hohen Temperaturkoeffizienten als sehr rein angesehen werden. Es wurde ebenso wie die Platindrähte 33 und 34 von W. C. Heraeus in Hanau geliefert. Die beiden Kupfersorten 36 und 37 gelten als rein; sie unterscheiden sich jedoch bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs beträchtlich. Die Widerstandsverhältnisse der Bleidrähte IV und V wurden bis — 192° schon früher mitgeteilt. Ihre Verschiedenheit kommt bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs am stärksten zum Ausdruck. Der Wolframdraht wurde von Herrn Pirani freundlichst zur Verfügung gestellt.

Ergebnis.

a) Bei — 193° zeigt ein Heliumthermometer konstanter Dichte von dem Eispunktsdruck $p_0 = 0{,}76$ m Hg um 0,04° höher als ein gleichartiges Wasserstoffthermometer.

b) In der Nähe des Kondensationspunktes sind die Abweichungen des Stickstoff- und des Argonthermometers von der thermodynamischen Skala zwei- bis dreimal geringer, als aus der Clausius-Berthelotschen Zustandsgleichung folgt. Für Wasserstoff liefert die Rechnung nahezu richtige Werte.

c) Wasserstoff siedet unter normalem Druck bei — 252,80°.

d) Das Widerstandsverhältnis R_t/R_0 eines bestimmten Platins (Nr. 29) läßt sich zwischen — 192° und — 210° sowie zwischen — 253° und — 257° als Funktion der absoluten Temperatur $T = t + 273{,}2°$ nach der Gleichung

$$\log \left[\frac{R_t}{R_0} - 0{,}003798\right] = -1{,}699\,78 + 0{,}756\,055 \log T - 35{,}3843 \frac{1}{T}$$

berechnen.



Die Bewegung des Merkurperihels.

Von **Ernst Grossmann.**

(Eingegangen am 3. Mai 1921.)

Die Differenz zwischen Beobachtung und Theorie in der Bewegung des Merkurperihels wird als eine der sichersten Stützen der Relativitätstheorie angesehen. Diese verlangt + 42,89″; Newcombs erste Arbeit (Transits of Mercury from 1677 to 1881, Astr. Papers Vol I) ergibt + 42,95″, seine zweite (The elements of the four inner planets and the fundamental constants of Astronomy) + 41,25″. Hiernach ist allerdings befriedigende Übereinstimmung vorhanden. Wenn man sich aber die Arbeiten Newcombs genauer ansieht, so erfährt man, daß er seine Resultate nicht als endgültig betrachtet. Er ist hier auf eine Reihe von Widersprüchen gestoßen, die aufzuklären ihm nicht gelungen ist; er hat mehrfach Folgerungen gezogen, die der hinreichenden Begründung entbehren; und schließlich ist ihm noch ein Versehen unterlaufen, infolgedessen das Endresultat um rund 3″ zu groß ausgefallen ist. Ich werde an anderer Stelle (Astr. Nachr.) hierüber ausführlich berichten und möchte hier nur folgendes mitteilen.

Zur Ableitung der Elemente der Merkurbahn dienen die Beobachtungen der Durchgänge des Planeten durch die Sonnenscheibe und die Meridiankreisbeobachtungen, die aber beide mit starken systematischen Fehlern behaftet sind; ob diese oder jene mehr, läßt sich a priori nicht feststellen. Erforderlich sind ferner die Erdbahnelemente, die aber zur Erhöhung der Genauigkeit ebenfalls als Unbekannte in die Bedingungsgleichungen eingeführt werden.

Newcomb gibt in seiner ersten Arbeit die Behandlung der Durchgangsbeobachtungen sehr ausführlich wieder, um künftigen Bearbeitern die Wiederholung der Bearbeitung möglichst zu erleichtern. Eine Trennung der Unbekannten (Korrektionen der Exzentrizität, der Perihellänge und der mittleren Länge von Erde und Merkur und der Säkularvariationen dieser Elemente) ist hier nicht möglich; es werden deshalb vier dieser Unbekannten gleich Null gesetzt und nur Perihellänge und mittlere Länge des Merkur beibehalten. Die resultierenden Werte sind somit sehr hypothetisch.

Zur definitiven Bestimmung müssen die Meridiankreisbeobachtungen herangezogen werden, die einmal für sich allein (Lösung A) und sodann mit den Durchgangsbeobachtungen kombiniert (Lösung B) in der zweiten Arbeit behandelt werden. Diese gibt aber nur einen sehr gedrängten Auszug wieder, so daß eine Nachprüfung der Resultate

nicht möglich ist. Das große Material — insgesamt rund 60000 Meridiankreisbeobachtungen der Sonne und der drei inneren Planeten — kann natürlich nicht in einem Guß ausgeglichen werden, sondern nur durch Näherungsrechnungen. Ob diese weit genug geführt werden, muß fraglich erscheinen. Die mittleren Fehler Newcombs beruhen zur Hauptsache auf Schätzung, denn die in der üblichen Weise aus den verbleibenden Resten abgeleiteten mittleren Fehler, so sagt er, sind ganz unzuverlässig, d. h. wohl mit anderen Worten: die Darstellung ist nicht befriedigend, die Rechenresultate genügen nicht den Beobachtungen. Über Größe und Verlauf der systematischen Fehler erfahren wir aber nichts.

Die auffallendsten Ergebnisse der beiden Lösungen A und B sind folgende:

1. Die mittlere Distanz des Merkur, die ebenfalls in die Bedingungsgleichungen eingeführt ist, erfordert eine Korrektion im Betrage von $+ 0{,}000011 + 0{,}000004\,t$ (t in 100 jul. Jahren), die unmöglich reell sein kann, da bei der nach dem dritten Keplerschen Gesetze folgenden Zahl die siebente Stelle bereits als verbürgt angesehen werden muß. Newcombs Versuch, sie durch systematische Fehler zu erklären, ist ohne Erfolg; jedoch meint er, daß durch die Einführung dieser Korrektion ein großer Teil ihres schädlichen Einflusses aufgehoben sei. Es muß auffallen, daß Newcomb bei der Diskussion der Venusbeobachtungen diese Korrektion nicht einführt.

2. Als Korrektionen der Säkularvariationen der Exzentrizität und der Perihellänge für Merkur und Sonne ergeben die beiden Lösungen folgende Werte:

		A	B
Merkur	$D_t \delta e$	$-1{,}398''$	$+1{,}184''$
	$D_t \delta \pi$	$-9{,}540''$	$-1{,}008''$
Sonne	$D_t \delta e''$	$-0{,}472''$	$+0{,}316''$
	$e'' D_t \delta \pi''$ . . .	$-0{,}402''$	$-0{,}286''$

Bemerkenswert ist hier die große Differenz zwischen den beiden Werten für die Perihelbewegung des Merkur $D_t \delta \pi$. Ich komme hierauf noch zurück.

3. Berechnet man mit den neuen Elementen die Korrektionen der Länge des Merkur in der Bahn, so findet man, daß sich aus den Meridiankreisbeobachtungen und den Durchgängen des Merkur im aufsteigenden Knoten (November) eine Differenz von 3,3″ und denen im absteigenden Knoten (Mai) von 6,4″ im Jahrhundert in der Position

des Planeten ergibt. Hieraus folgert Newcomb, daß die Meridiankreisbeobachtungen nur schwache Resultate für die in Frage kommenden Funktionen liefern.

In gleicher Weise werden die Venusbeobachtungen behandelt; hier ist aber die Übereinstimmung der beiden Lösungen A und B befriedigend.

Nach Verwerfung der Lösungen A erhält Newcomb vier Systeme von Korrektionen der Elemente der Erdbahn und ihrer Säkularvariationen, nämlich je eins aus den Beobachtungen der Sonne und der drei inneren Planeten. Mit dem Mittel dieser werden sodann neue Elemente für die Planeten gerechnet. So entstehen die definitiven Korrektionen der Säkularvariationen für Merkur,

$$D_t \delta e = -0{,}83'', \quad e D_t \delta \pi = +1{,}30'', \quad (D_t \delta \pi = +6{,}34''),$$

die an die der Rechnung zugrunde gelegten Werte Leverriers ($+4{,}19''$ bzw. $+116{,}94''$) anzubringen sind. Die Resultate sind:

$$D_t e = +3{,}36'' \pm 0{,}50'', \quad e D_t \pi = +118{,}24'' \pm 0{,}40''.$$

Die mittleren Fehler beruhen, wie gesagt, nur auf Schätzung.

Es ist nicht ersichtlich, wie Newcomb zu dem Werte 116,94″ kommt; es ist ihm offenbar hier ein Versehen unterlaufen. Leverrier gibt für die Säkularvariation der Länge des Perihels in einem Jahr den Wert $+55{,}9138''$ (Pariser Annalen **5**, 107). Hiervon ist zu subtrahieren die Präzession $50{,}2357'' + 0{,}0237''$; es verbleibt also für die Säkularbewegung des Perihels in 100 Jahren 565,44″, oder $e D_t \pi = +116{,}26''$. Das definitive Resultat Newcombs wird also $+117{,}56''$. Newcomb hat offenbar das kleine Zusatzglied $+0{,}0237''$ übersehen, denn in seiner ersten Arbeit (S. 469) bringt er auch nur das Hauptglied, die sogenannte allgemeine Präzession, in Abzug und setzt als Leverriers Wert 567,81″ statt 565,44″ an. Damit ändert sich natürlich auch sein Endresultat dieser Arbeit, nämlich von $+42{,}95''$ in $+40{,}64''$.

Es muß hier als weiter auffallend erwähnt werden, daß obwohl sich die definitiven Sonnenelemente nur wenig von den ursprünglichen, wie Merkur sie liefert, unterscheiden, die Korrektion der Säkularvariation des Merkurperihels sich von $-1{,}01''$ (Lösung B) auf $+6{,}34''$ ändert.

Diese aus den Beobachtungen folgenden Säkularvariationen der Elemente sind nunmehr mit den theoretischen Werten, wie sie das Gravitationsgesetz liefert, zu vergleichen. Die jeweiligen Distanzen der störenden Planeten ergeben sich mit hinreichender Sicherheit aus ihren Elementen. Anders ist es mit den Massen! Die folgende Formel zeigt, welchen Einfluß diese auf die Perihellage des Merkur haben.

$$D_t \pi = 527{,}0'' + 280{,}5'' \nu^{\mathrm{I}} + 86{,}6'' \nu^{\mathrm{II}} + 2{,}9 \nu^{\mathrm{III}} + 152{,}6'' \nu^{\mathrm{IV}} + 7{,}3'' \nu^{\mathrm{V}}.$$

Die Koeffizienten ν', ν'' ... sind bestimmt durch die Bedingung, daß $1 + \nu'$, $1 + \nu''$ ... die Faktoren sind, mit welchen die Leverrierschen Werte für die Massen von Venus, Erde ... multipliziert werden müssen. Die ν lassen sich mit großer Sicherheit aus den Bewegungen der Satelliten ableiten; bei Venus aber müssen wir hierzu die Störungen benutzen, die dieser Planet auf Merkur und Erde ausübt, d. h. also, das gleiche Beobachtungsmaterial, welches uns auch zur Ableitung der Elemente dieser Planeten dient. Legen wir hierbei die Säkularstörungen des Merkur zugrunde, so muß sich natürlich zwischen Beobachtung und Theorie volle Übereinstimmung ergeben; es wird dann $\nu' = +0{,}155$, oder die Masse selbst in Einheiten der Sonnenmasse $M' = 1:347\,800$. Diesen Wert aber verwirft Newcomb, weil er von den aus den periodischen Störungen folgenden Werten sehr stark abweicht. Diese führt er in die Bedingungsgleichungen ein und findet aus den periodischen Störungen der Sonnenlänge $\nu' = -0{,}0118$ und aus Merkur (Lösung B) $\nu' = -0{,}0121$, im Mittel $-0{,}0119$. Damit wird $M' = 1:406\,690$. Diese zwei Werte stimmen zwar gut überein, aber zu den Methoden bemerkt Newcomb selbst: Da die durch Venus herrührende Ungleichheit in der Länge der Erde nur selten mehr als 8″ beträgt, so kann es scheinen, daß der Koeffizient zu klein ist, um einen hinreichend genauen Wert für die Venusmasse zu liefern; aber wegen der großen Anzahl und der zeitlichen Ausdehnung der Beobachtungen kann man etwaige systematische Fehler wohl als genügend eliminiert ansehen. An anderer Stelle meint er jedoch, daß die Bedingungen zur Elimination dieser Fehler praktisch wohl kaum als erfüllt angesehen werden könnten. Ob die Venusmasse hiernach als genügend gesichert zu betrachten ist, bleibt eine offene Frage. Eine Prüfung, wie sich die Darstellung der beobachteten periodischen Störungen mit einem größeren Massenwerte gestaltet, ist jedenfalls von Interesse.

Mit dem letzten Werte von M' rechnet sich die theoretische Perihelbewegung des Merkur zu $+533{,}84''$.

Stellen wir zusammen, so erhalten wir als Korrektionen des Leverrierschen Wertes 565,44″ folgende:

	Korrektionen	Korrektions-wert	Differenz gegen Theorie
aus Lösung A	— 9,54″	555,90″	+ 22,06″
aus Lösung B	— 1,01″	564,43″	+ 30,59″
aus B mit den definitiven Sonnenelementen . . .	+ 6,34″	571,78″	+ 37,94″



(Die von Newcomb gegebene Differenz $eD_t\pi = +8{,}48''$, $D_t\pi = +41''.25$ muß nach dem Obigen als unrichtig bezeichnet werden.)

Die progressive Divergenz der Korrektionen, so sagt Newcomb, in Verbindung mit der für die Korrektion der mittleren Distanz gefundenen Größe veranlaßt uns, dem Einfluß der Meridiankreisbeobachtungen auf die Perihelbewegung zu mißtrauen. Er hält es deshalb für ratsam, nur jene Korrektionen zu verwenden, welche am besten den Beobachtungen der Durchgänge des Merkur durch die Sonnenscheibe genügen.

Ich kann Newcomb in dieser Schlußfolgerung nicht beistimmen; sein Mißtrauen gegen rund 5400 Beobachtungen der verschiedensten Sternwarten hätte einer eingehenderen Begründung bedurft. Daß auch die Durchgangsbeobachtungen nicht einwandfrei sind, geht u. a. daraus hervor, daß, wenn Newcomb zu dem anfangs diskutierten Material noch die Durchgänge von 1891 und 1894 hinzufügt, die Korrektion der Perihelbewegung sich um eine volle Sekunde ändert, von $+6{,}34''$ auf $+7{,}31''$.

Machen wir uns daher die Schlußfolgerung Newcombs nicht zu eigen und bringen den Wert der Lösung *A* ebenfalls auf die definitiven Sonnenelemente, indem wir ihn um $7{,}35''$ erhöhen, so erhalten wir die beiden Werte $+29''$ und $+38''$ für den Widerspruch zwischen Beobachtung und Theorie in der Perihelbewegung des Merkur; der von der Einsteinschen Formel geforderte Wert von $43''$, dem sehr gesicherte astronomische Konstanten zugrunde liegen, wird also nicht erreicht.

München, Sternwarte, April 1921.

Berichtigung

zu der Arbeit von W. Molthan, Über die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante eines Zn-Phosphors durch Licht, diese Zeitschr. **4**, 262—266, 1921:

S. 263, Tab. 1, letzte Spalte 5. bis 7. Zeile lies

11,1 statt 10,45
10,7 „ 10,0
10,2 „ 9,55

S. 265, Gl. (5) muß heißen

$$p = 0{,}202 \text{ und } 0{,}113$$
$$T = 8 \,.\, 10^{-7} \text{ und } 1 \,.\, 10^{-7}.$$



Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der

Deutschen Physikalischen Gesellschaft

als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen"

5. Band, 5. u. 6. Heft 1921

Über die Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten von Helium, Wasserstoff und Stickstoff.

Von F. Henning und W. Heuse.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1921.)

1. Einleitung.

Die wichtigsten Messungen über die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten α und β reiner Gase wurden zwecks Festlegung der Temperaturskale des Bureau international von P. Chappuis[1]) an Wasserstoff und Stickstoff ausgeführt. Diese bilden auch die bisherige Grundlage für die Bestimmung der absoluten Temperatur T_0 des schmelzenden Eises, die mit dem Grenzwert γ der Koeffizienten bei dem Eispunktsdruck $p_0 = 0$ der Gase in der Beziehung

$$\gamma = \lim_{p_0 = 0} \alpha = \lim_{p_0 = 0} \beta = \frac{1}{T_0} \tag{1}$$

steht, falls Dissoziation ausgeschlossen wird. Bisher wird $\gamma = 0{,}0036618$; $T_0 = 273{,}09$ angenommen.

Inzwischen ist mehrfach Helium als Thermometergas verwendet worden, das besonders bei Beobachtung sehr tiefer Temperaturen den Wasserstoff verdrängt hat, aber sich auch bei Messung hoher Temperaturen (oberhalb 1000°) durchaus bewährte. Bei einer Reihe von Beobachtungen[2]), die an der Reichsanstalt mit dem Heliumthermometer ausgeführt wurden, ergab sich für den Spannungskoeffizienten dieses Gases ein Wert, der auf Grund der bekannten Zustandsgleichungen nicht mit dem bisher angenommenen Zahlenwert für die absolute Temperatur T_0 des Eispunktes, in Übereinstimmung zu bringen war.

Es wurden deshalb neue grundlegende Messungen über die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten sowohl von Helium als auch von Wasserstoff und Stickstoff in Angriff genommen, die bei verschiedenen Anfangsdrucken p_0 zwischen 0,2 und 1,1 m Hg nunmehr

[1]) P. Chappuis, Trav. et Mém. du Bur. inter. **6** und **13**.

[2]) F. Henning, ZS. f. Phys. **5**, 264—279, 1921.

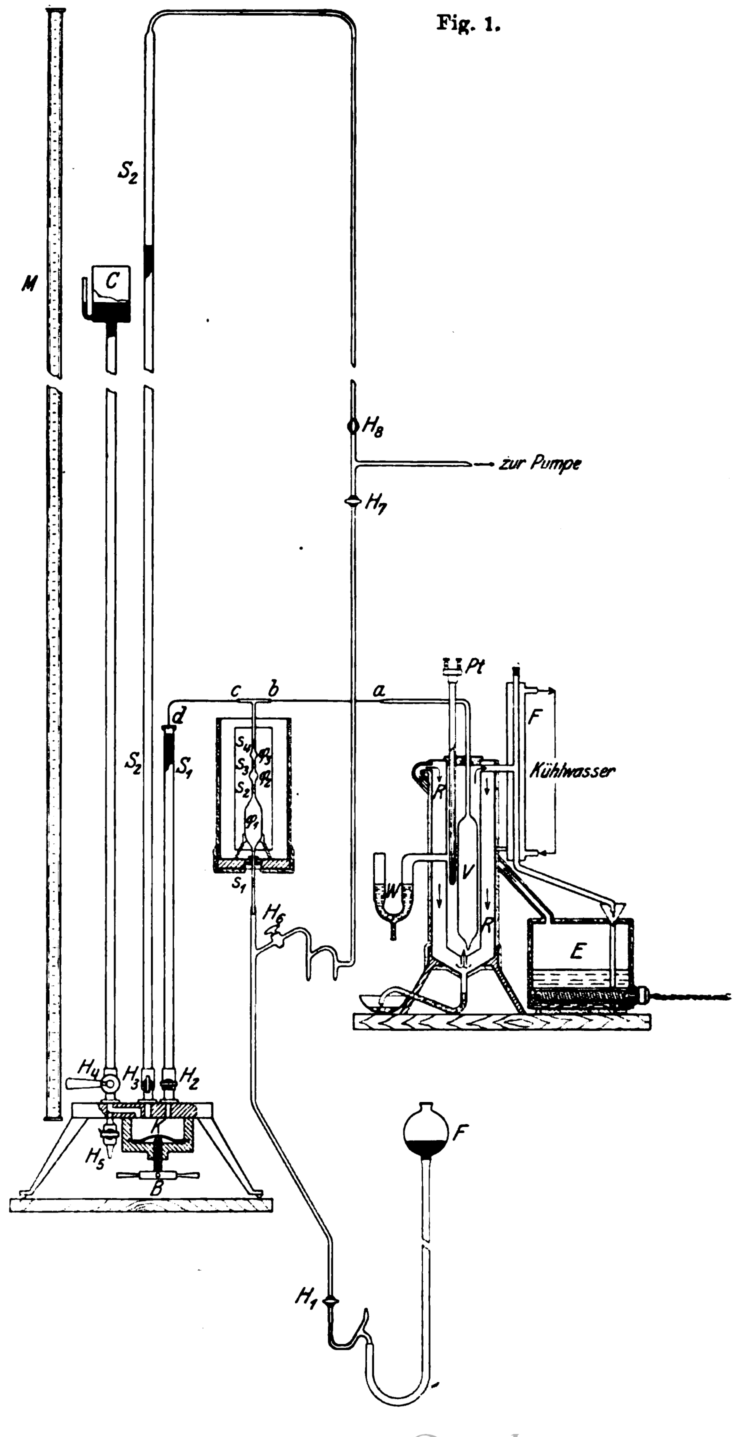

M
C
S_2
H_8
zur Pumpe
H_7
c
b
a
d
Pt
F
Kühlwasser
S_1
S_4
S_3
S_2
φ_3
φ_2
φ_1
R
V
W
H_6
E
H_4
H_3
H_2
K
H_5
B
F
H_1

Fig. 1.

durchgeführt sind. Aus ihnen folgt, daß der bisherige Grenzwert γ auf den Betrag $\gamma = 0{,}003\,6604$ und die absolute Temperatur des Eispunktes auf $T_0 = 273{,}20^0$ verbessert werden muß.

2. Das Gasthermometer.

Alle Gefäßteile, welche mit dem Meßgas in Berührung kamen, wurden aus Jenaer Glas 59^{III} hergestellt, nämlich das Hauptgefäß V (Fig. 1), die Zusatzvolumina φ_1, φ_2, φ_3, der kurze Schenkel des Quecksilbermanometers und die verbindenden Kapillaren außer den Stücken a bis b und c bis d, welche aus Platin bestanden, sowie dem Abschlußdeckel d des Manometerschenkels, der aus Stahl gefertigt war. Die Ampullen φ_2 und φ_3 dienten zur Bestimmung des schädlichen Volumens. Die Summe der Volumina von φ_1, φ_2 und φ_3 war so berechnet, daß der Gasdruck im Thermometer nahe der gleiche war, wenn a) das Gas bei 0^0 den Raum V einnahm, b) das Gas den auf 100^0 geheizten Raum V und die auf 0^0 befindlichen Räume φ_1, φ_2 und φ_3 erfüllte. Der Abschluß des Gasraumes erfolgte durch Einstellung der mit Quecksilber gefüllten Niveaukugel F, und durch den Hahn H_1. An den Millimeterteilungen der Kapillaren bei s_1, s_2, s_3 und s_4 konnte die Änderung des Gasvolumens je nach dem Stande des Quecksilbers abgelesen werden.

Alle Glasteile wurden zunächst mit Kaliumpermanganat, dann mit Salpetersäure gereinigt und nach häufigem Spülen mit destilliertem Wasser getrocknet.

a) Das Hauptgefäß von zylindrischer Form hat eine Länge von 26 cm und einen Durchmesser von 4 cm. Die rechtwinklig gebogene Anschlußkapillare ist in ihrem vertikal gerichteten Teil 18 cm, in ihrem horizontalen Teil 23 cm lang. Das Volumen des Hauptgefäßes von V ccm Inhalt wurde stets bis zu einer Marke 10 cm unterhalb des Knies gerechnet, bis zu der sich das Gefäß bei allen Messungen auf gleichförmiger Temperatur befand.

Durch Auswägen mit Quecksilber ergab sich nach Reduktion auf eine Temperatur von 0^0 und den Innendruck 0 das Volumen des Hauptgefäßes zu

$$V\,(0{,}0) = 297{,}084\ \text{ccm} \tag{2}$$

Dasselbe Gefäß war bereits bei Messungen mit dem Heliumthermometer im Jahre 1914 und 1915 verwendet worden. Damals hat die Volumenbestimmung den Wert $V(0{,}0)$ um 0,001 ccm größer geliefert.

Der Druckkoeffizient $\mu = \frac{1}{V}\frac{\varDelta V}{\varDelta p}$ des Gefäßes ergab sich daraus, daß bei Füllung des Gefäßes mit Quecksilber der in der Kapillare

20*



befindliche Meniskus desselben sich um 3,88 cm verschob, wenn der auf dem Quecksilber lastende Druck zwischen nahezu einer Atmosphäre (0,750 m Hg) und dem Vakuum geändert wurde. Da die Kapillare ein Volumen von

$$0{,}00289 \text{ ccm pro cm Länge} \tag{3}$$

besitzt, so findet man

$$\mu = 5{,}04 \,.\, 10^{-5} \tag{4}$$

bei einer Druckeinheit von 1 m Hg. Hiernach ist also das Gefäßvolumen bei einem Innendruck von 1 m Hg um 0,015 ccm größer als bei dem Innendruck 0, falls in beiden Fällen außerhalb des Gefäßes Atmosphärendruck herrscht. Diese Bestimmung wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen. Es ist im folgenden die Annahme gemacht, daß sich μ weder mit dem Druck (zwischen 0,2 und 1,6 m Hg) noch mit der Temperatur (zwischen 0 und 100°) ändert. Der zweite Teil dieser Annahme erscheint besonders deswegen erlaubt, weil der Temperaturkoeffizient für den Elastizitätsmodul des Glases zu höchstens 0,0004 pro Grad angegeben wird und die Volumenänderungen nur auf 0,01 ccm bekannt sein müssen.

Die thermische Ausdehnung des Gefäßes wurde zwischen 0 und 100° bestimmt, indem das mit Quecksilber gefüllte Gefäß in schmelzendes Eis oder in den Dampf siedenden Wassers geführt und die Differenz der Quecksilbermasse in dem heißen und dem kalten Gefäß durch Wägung festgestellt wurde. Bei dieser Bestimmung kommunizierte das Quecksilber des Gefäßes durch eine an die Kapillare angesetzte feine Glasspitze mit dem Quecksilber in einem Wägeglas. Die Differenz der Quecksilbermassen wurde im Mittel aus mehreren (auf 0,06 Proz. übereinstimmenden) Versuchen zu $Q = 65{,}490$ g bei einer Temperaturdifferenz von 100,00° festgestellt. Bezeichnet man das Volumen des Gefäßes bei 100° mit V'_{100}, bei 0° mit V'_0 und seinen mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten mit $\lambda = \frac{V'_{100} - V'_0}{100\, V'_0}$, ferner die Dichte des Quecksilbers bei 0° mit σ_0 und deren mittleren Temperaturkoeffizienten mit $-\lambda'$, so erhält man:

$$\lambda = \frac{1}{1 - 100\,\lambda'}\left[\lambda' - \frac{Q}{V_0\,\sigma_0\, 100}\right] = 0{,}0001827 - \frac{0{,}049051}{V_0} = 0{,}0000176.$$

Hierbei wurde entsprechend den Wärmetabellen der Reichsanstalt [1])

$$\lambda' = +\, 0{,}0001794 \tag{5}$$

---

[1]) L. Holborn, K. Scheel u. F. Henning, Wärmetabellen der Phys.-Techn. Reichsanstalt, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1919.

gesetzt. In guter Übereinstimmung mit dem so gewonnenen Ausdehnungskoeffizienten des Gefäßes steht die Zahl $\lambda = 0{,}000177_5$, die sich aus den linearen Ausdehnungsbestimmungen ergibt, welche Holborn und Grüneisen[1]) an Stäben aus Glas 59^{III} vornahmen.

Zusammenfassend erhält man für die Größe des Gefäßvolumens bei der Temperatur t und dem inneren Druck p (in m Hg) innerhalb des hier in Betracht kommenden Gültigkeitsbereichs die Beziehung

$$V_{t,p} = 297{,}084 \{1 + 1{,}76 \,.\, 10^{-5} t + 5{,}04 \,.\, 10^{-5} p\} \tag{6}$$

b) Die Ampullen. Das Volumen jeder der drei Ampullen wurde vom Teilstrich 0 auf der Skala unter der Ampulle bis zum Teilstrich 0 auf der Skala über der Ampulle gerechnet und ebenfalls durch Auswägung mit Quecksilber bestimmt. Es wurde am 27. Juli 1920

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1 &= 76{,}724 \text{ cm}^3 \\ \varphi_2 &= 2{,}101 \quad " \\ \varphi_3 &= 1{,}178 \quad " \;, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

das Volumen aller Ampullen zu $\Phi = 80{,}003 \text{ cm}^3$ ermittelt. Am 31. August 1920 ergab eine Wiederholung der Messung des Gesamtvolumens den Wert $\Phi = 80{,}007 \text{ cm}^3$.

Diese Zahlen beziehen sich auf die Temperatur 0° und auf den Fall des inneren Drucks 0. Als thermischer Ausdehnungskoeffizient wurde der oben genannte Wert $\lambda = 0{,}0000176$ in Ansatz gebracht und der Druckkoeffizient des Ampullengefäßes am 2. und 3. August 1920 zu $5{,}9 \,.\, 10^{-5}$ pro m Hg bestimmt. Da bei den gasthermometrischen Beobachtungen die Ampullen stets auf der Temperatur des schmelzenden Eises gehalten wurden, so ist ihr Gesamtvolumen vollständig durch die Beziehung

$$\Phi_{0,p} = 80{,}005 \,(1 + 5{,}9 \,.\, 10^{-5} p) \tag{8}$$

dargestellt, wenn p den Innendruck in m Hg bedeutet.

Das Volumen der kapillaren Verbindungsstücke zwischen den Ampullen sowie über der Ampulle φ_3 und unter der Ampulle φ_1 wurde durch Auswägen mit Quecksilber zu

$$0{,}0025 \text{ cm}^3 \text{ pro cm Länge} \tag{9}$$

festgestellt.

c) Das schädliche Volumen des Gasthermometers setzte sich aus dem Raum über der Quecksilberkuppe des kurzen Manometerschenkels S_1 und den kapillaren Verbindungen zu den Ampullen sowie zum Hauptgefäß zusammen.

---

[1]) L. Holborn u. E. Grüneisen, Ann. d. Phys. (4) **6**, 136—145, 1901.



Zur Berechnung des Volumens über der Quecksilberkuppe dienen folgende Angaben: Innerer Durchmesser des Manometerrohres 1,536 cm; Höhe der Stahlspitze, mit der die Kuppe zum optischen Kontakt gebracht wurde, 0,030 cm; Höhe des Quecksilbermeniskus, die sich als unabhängig vom Druck ergab, 0,175 cm. Nach den Beobachtungen von Scheel und Heuse[1]) nimmt eine Quecksilberkuppe von 1,536 cm Durchmesser und 0,175 cm Höhe ein Volumen von 0,216 cm^3 ein, so daß das Volumen zwischen der Kuppe und der Abschlußkappe

$$v_{\mathrm{I}} = 0{,}164 \text{ ccm}$$

beträgt.

Die beiden Platinkapillaren *ab* und *cd* von 18,5 und 26,5 cm Länge bildeten zunächst ein zusammenhängendes Stück, das auseinandergeschnitten wurde. Die Summe ihrer Volumina wurde als Ganzes bestimmt und ergab sich aus zwei Einzelmessungen zu

$$v_{\mathrm{II}} = 0{,}178 \text{ ccm}.$$

Das kapillare T-Stück zwischen *c*, *b* und der Ampulle φ_3 wurde zweimal mit Quecksilber ausgewogen. Sein Volumen vom Teilstrich 0 der Skala s_4 bis zu den Erweiterungen des T-Stückes bei *c* und *b*, wo die Platinkapillaren mit Siegellack in das Glas eingekittet sind, wurde zu

$$v_{\mathrm{III}} = 0{,}045 \text{ ccm}$$

gefunden.

Als letzter Teil des schädlichen Volumens kommt das Stück der Gefäßkapillare von der Stelle *a* bis zu der erwähnten Marke 10 cm unter dem Knie der Kapillare in Betracht. Es besitzt pro Zentimeter Länge ein Volumen von 0,00289 ccm. Derjenige Teil der Kapillare, der zum schädlichen Volumen gehört, hat eine Länge von 34,0 cm, so daß der Rauminhalt dieses Stückes

$$v_{\mathrm{IV}} = 0{,}098 \text{ ccm}$$

beträgt.

Bei einer Bestimmung des schädlichen Volumens durch Ausmessung und Auswägung der einzelnen Teile bleiben gewisse Unsicherheiten bestehen, die sich auf die Kittstellen zwischen den Glas- und Metallteilen beziehen. Bei *a*, *b* und *c* waren die Glaskapillaren ein wenig erweitert, um die Platinkapillaren auf etwa 1,5 bis 2 cm einführen zu können. Die größte Kittstelle war bei *d* vorhanden, wo die Stahlkappe an das Manometerrohr angesetzt wurde. Der Siegellack füllte den Raum zwischen Glas und Metall nicht an allen Stellen vollständig aus, so daß der schädliche Raum ein wenig größer zu erwarten ist, als die Summe $v_{\mathrm{I}} + v_{\mathrm{II}} + v_{\mathrm{III}} + v_{\mathrm{IV}}$ ergibt.

[1]) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. **33**, 291, 1910.

Nach dem Vorgange von Holborn und Valentiner[1]) wurde darum der größte Teil des schädlichen Volumens noch auf volumenometrischem Wege bestimmt, indem das Gefäß V nebst der Platinkapillare ab entfernt und die Glaskapillare des T-Stückes bei b durch ein Stückchen Kupferdraht mit einer Siegellackkittung verschlossen wurde. Das mit der Füllkugel in Verbindung stehende Quecksilber wurde abwechselnd bis an die Skalen s_3 und s_4 gehoben und bei Einstellung des Quecksilbers im Manometerschenkel S_1 bis zur Spitze bei d der Gasdruck in dem Gasraum zwischen d, b und s_3 bzw. s_4 gemessen. Unter Ansetzung des Volumens der Ampulle zu $\varphi_3 = 1{,}178\,\text{cm}^3$ Gl. (7) ergab sich das gesuchte Volumen zu $v_x = 0{,}308 \pm 0{,}005\,\text{cm}^3$. Das Volumen v_x umfaßte das Volumen $v_\text{I} = 0{,}164$ ccm, das Volumen $v_\text{III} = 0{,}045$ ccm und das kürzere Stück der Platinkapillare, also $\frac{18{,}5}{45}$ des Volumens v_II oder 0,073 ccm. Die Addition dieser drei Beträge liefert 0,282 ccm, also einen um 0,026 ccm kleineren Wert als v_x. Diese Differenz wurde für das Volumen über der Kuppe in Ansatz gebracht, das durch Ausmessung der linearen Dimensionen nicht genügend genau bestimmt werden konnte.

Für die Berechnung der gasthermometrischen Messungen ist es zweckmäßig, das schädliche Volumen in drei Teile zu zerlegen. Erster Teil über der Kuppe:

$$v_1 = v_\text{I} + 0{,}026 = 0{,}190\ \text{ccm}; \tag{10}$$

zweiter Teil: Platinkapillaren, kapillares T-Stück bis zum Teilstrich 0 der Skala s_4 und ein 8 cm langes Stück der Gefäßkapillare:

$$v_2 = v_\text{II} + v_\text{III} + 0{,}026 = 0{,}249\ \text{ccm}; \tag{11}$$

dritter Teil: der auf ungleichförmiger Temperatur befindliche Rest der Gefäßkapillare, soweit er nicht zum Gefäß V gerechnet ist:

$$v_3 = v_\text{IV} - 0{,}026 = 0{,}072\ \text{ccm}. \tag{12}$$

Das ganze schädliche Volumen betrug:

$$v = v_1 + v_2 + v_3 = 0{,}511\ \text{ccm}. \tag{13}$$

3. Die Druckmessung.

Der 2,3 m lange Schenkel S_2 des Manometers bestand aus gewöhnlichem Thüringer Glas und besaß denselben inneren Durchmesser wie der kurze Schenkel S_1 aus Jenaer Glas, der etwas über Barometerhöhe hat. Der Raum über dem Quecksilber des langen Schenkels stand mit einer Pumpe in Verbindung und war evakuiert. Zwecks Ein-

---

[1]) L. Holborn u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. **22**, 1—48, 1907.

stellung des Manometers wurden die Hähne H_2 und H_3 geöffnet und so weit Quecksilber aus dem Hahn H_5 abgelassen oder aus dem Vorratsgefäß C durch den Hahn H_4 zugelassen, daß die Kuppe in dem Schenkel S_1 gerade optischen Kontakt mit der Stahlspitze bei d besaß. Die Feineinstellung erfolgte durch die Schraube B, welche auf eine Stahllamelle im Boden der Quecksilberkammer K wirkte.

Zur Ablesung des Manometers diente eine von der Societé Genevoise hergestellte Einrichtung. Zwei Fernrohre, die mit einer schweren vertikalen Stange starr verbunden waren, konnten durch Drehen um deren Achse abwechselnd auf die Quecksilberkuppen und einen neben dem Manometer hängenden Messingmaßstab M mit eingelegter Silberteilung gerichtet werden. Die vertikale Stange wurde von einer 3 m hohen und 550 kg schweren eisernen Säule getragen. Der 2,5 m lange Maßstab hing in einer in die Wand des Beobachtungsraumes eingegipsten Gabel und war in seinem unteren Ende lose geführt. Das untere Fernrohr blieb in seiner Höhe ungeändert, da es stets auf die untere Kuppe gerichtet wurde. Den kleinen Verschiebungen, die deren Stellung während der Beobachtungsperiode von etwa sieben Monaten aufwies, wurde durch das Okularmikrometer Rechnung getragen. Die Zuverlässigkeit der Anordnung kann daraus beurteilt werden, daß während dieser ganzen Zeit der feste Faden des unteren Fernrohres seine Stellung relativ zum Maßstab um nur wenige hundertstel Millimeter änderte.

In der von Röntgen[1]) zuerst angegebenen Art erschienen die Kuppen im Gesichtsfeld des Fernrohres auf einem Hintergrund von schwarzen und weißen schrägen Streifen, hinter denen dicht am Manometerrohr ein nur für die Zeit der Ablesung und mit Unterspannung brennendes 2-Volt-Lämpchen angeordnet war. Der Maßstab wurde nur an den Stellen der Ablesung, ebenfalls für möglichst kurze Zeit, durch kleine Scheinwerfer beleuchtet, die auf den Fernrohren befestigt waren und als Lichtquellen auch 2-Volt-Lämpchen besaßen. Es wurde abwechselnd der Rand der oberen und unteren Kuppe beobachtet und ihre Höhendifferenz A mit einer Genauigkeit von etwa 0,01 mm bestimmt.

Da bei der Gasthermometrie nur Druckverhältnisse in Betracht kommen, so ist es nicht nötig, den absoluten Druck p zu ermitteln, sondern es genügt, eine dem Druck proportionale Größe $c.p$ zu kennen. Man braucht also die Ablesung A weder auf normale Schwere noch auf eine Temperatur von 0^{0} zu korrigieren. Es ist nur erforderlich

---

1) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. **148**, 586, 1873.

alle Quecksilberhöhen derselben Beobachtungsreihe auf die gleiche Temperatur zu beziehen, als welche je nach der Jahreszeit $t_0' = 15$ oder 20° gewählt wurde. Zur Reduktion der an einem Messingmaßstab bei der Temperatur t' abgelesenen Quecksilberhöhe A auf die Temperatur t_0' ist

$$p' = A[1 - 0{,}000\,163\,(t' - t_0')] = c \cdot p \qquad (14)$$

zu setzen. Die Temperatur des Maßstabes durfte mit genügender Genauigkeit derjenigen des Quecksilbers gleichgesetzt werden, da Maßstab und Manometer nahe nebeneinander angeordnet waren und der thermische Ausdehnungskoeffizient von Messing nur etwa 0,1 von demjenigen des Hg beträgt.

Soll für $A = 1$ m die reduzierte Größe p' auf 0,01 mm sicher sein, so muß also t' auf 0,06° bekannt sein. Diese Forderung wurde leicht durch Anwendung eines Nickelwiderstandsthermometers erfüllt, dessen Draht um das Glasrohr S_2 in einer Schraubenlinie von etwa 1 cm Ganghöhe herumgewunden war. Er wurde mit drei Potentialdrähten versehen, von denen zwei neben den Stromzuführungen an den Enden des Nickeldrahtes angelötet waren, während der dritte die ganze Länge des Nickeldrahtes, die von der höchsten Stelle des Rohres S_2 bis zur Höhe der Stahlspitze bei d reichte, im inneren Verhältnis $\frac{373}{273}$ teilte. Der Temperaturkoeffizient des Nickeldrahtes war an einem anderen Stück desselben Materials zwischen 12 und 22° gesondert bestimmt worden und hatte sich zu

$$\frac{1}{R_{12}} \frac{dR}{dt} = 0{,}004\,41 \qquad (15)$$

ergeben, wenn R_{12} den Widerstand bei 12° bezeichnet. Die absoluten Beträge des Widerstands der Thermometerdrähte für eine Temperatur t' wurden nach Montierung der Drähte am Manometerrohr S_2 durch eine Widerstandsmessung gewonnen, während der die Temperatur längs des Drahtes durch eine Anzahl Quecksilberthermometer angezeigt wurde. Hiernach ergab sich für die ganze Länge des Nickeldrahtes

$$R_1 = 5{,}3573\,[1 + 0{,}004\,41\,(t' - 12)]\ \text{Ohm} \qquad (16)$$

und für die größere der Teillängen

$$R_2 = 3{,}9760\,[1 + 0{,}004\,41\,(t' - 12)]\ \text{Ohm} \qquad (17)$$

Es zeigte sich, daß während der Messungen die Temperatur längs der Quecksilbersäule so gleichförmig war, daß die anfangs geplante Verschiebung des Nickeldrahtes bei Gasfüllungen mit verschiedenem Eispunktsdruck nicht erforderlich wurde. Die günstigen



Temperaturverhältnisse wurden wesentlich durch die Beschaffenheit des etwa 360 m³ großen Beobachtungsraumes bedingt, der keine Außenwand besitzt und Tageslicht nur durch eine Glasdecke empfängt, über der noch zwei Stockwerke liegen. Zur weiteren Verbesserung der Temperaturverteilung trug ein Holzgehäuse bei, das beide Schenkel des Manometers umschloß und in seiner vorderen Wand kleine Öffnung für die Beobachtung der Quecksilberkuppen aufwies.

Die Temperatur der Quecksilbersäule wurde stets aus dem Widerstand des Drahtstückes abgeleitet, das am besten der Länge der Quecksilbersäule entsprach.

Die inneren Teilungsfehler des Maßstabes wurden bereits im Jahre 1890 in der Reichsanstalt untersucht. Da sie nur bis $^{5}/_{1000}$ mm betragen und also innerhalb der Meßgenauigkeit des Gasthermometers liegen, so sind sie unbeachtet geblieben.

Die Lage der Quecksilberkuppen kann durch das Glas der Manometerrohre etwas verzerrt erscheinen. Zur Bestimmung der Größe dieser Verzerrung wurde vor Zusammensetzung des Gasthermometers ein mit Teilstrichen versehener Vierkantstab aus Messing, sowohl innerhalb als auch außerhalb des Glasrohres hängend, mit der beschriebenen Komparatoreinrichtung durchgemessen. Es wurden diejenigen Stellen des Glasrohres im voraus ausgewählt, welche bei der späteren Messung der Quecksilbersäulen in Betracht kamen. Innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit ließen sich keine Längenunterschiede, die auf Verzerrung durch das Glas zurückzuführen sind, feststellen. Auch zeigte sich kein Höhenunterschied zwischen den beiden Quecksilberkuppen, falls auf beiden Seiten des Manometers derselbe Druck herrschte.

Damit erledigt sich gleichzeitig auch die Frage nach dem Einfluß der Oberflächenspannung des Quecksilbers. Um diese von vornherein gering zu machen, wurde die Weite der Manometerrohre verhältnismäßig groß, nämlich auf je 1,5 cm, bemessen. Die Höhendifferenz zwischen dem oberen und unteren Rand der Kuppen wurde in beiden Schenkeln häufig beobachtet und stets auf wenige hundertstel Millimeter gleich gefunden, so daß wegen der Kapillarendepression keinerlei Korrektionen erforderlich wurden.

4. Die Bäder.

a) Das Eisbad wurde in einem filzumkleideten Glaszylinder von 35 cm Höhe und 19 cm Durchmesser aus feingeschabtem Kunsteis angestellt, das reichlich mit destilliertem Wasser befeuchtet und fest um das Hauptgefäß V gepackt wurde. Natureis konnte nicht be-

schafft werden. Zur Kontrolle des Eises wurde häufig die Probe auf Chlorgehalt mittels Silbernitrat ausgeführt, die stets befriedigend ausfiel. Ferner aber wurde bei allen Eispunktsbestimmungen Platinthermometer Nr. 31 in das Bad gesteckt, das einige tausendstel Grad abzulesen und die Brauchbarkeit des Eises zu prüfen gestattete. Es traten niemals Schwierigkeiten wegen chemischer Verunreinigung des Eises auf. Indessen wurden während der kälteren Jahreszeit bisweilen Unterkühlungen des Eises festgestellt, falls es nicht ausreichend mit destilliertem Wasser gemischt war. Die Höhe der Eispackung wurde stets bis zu der Stelle der Kapillare 10 cm unterhalb des Knies bemessen, bis zu der das Hauptgefäß mit dem Volumen V gerechnet ist.

b) Das Dampfbad wurde in einer Rudbergschen Röhre hergestellt, deren Einzelheiten aus der Figur ersichtlich sind. Die Eintauchtiefe des Thermometergefäßes war hier die gleiche wie beim Eisbad und auch hier wurde zur Kontrolle stets eine Messung mit dem Platinthermometer Nr. 31 ausgeführt. Der Barometerstand wurde an einem Fuessschen Normalbarometer abgelesen, das im Beobachtungsraum aufgehängt war. Seine Angaben waren fehlerfrei wie der Vergleich mit dem Manometer der gasthermometrischen Anordnung zeigte, wenn die Kommunikation des Gefäßes mit der freien Atmosphäre hergestellt war.

Der in dem Kessel E auf elektrischem Wege mit einer Leistung von etwa 400 Watt erzeugte Dampf trat durch ein gegen Wärmeabgabe gut geschütztes Rohr von oben in den äußeren Zwischenraum der Rudbergschen Röhre R und stieg nach Abscheiden des Wassers in den mittleren Teil der Rudbergschen Röhre an dem Gasthermometergefäß V und dem Platinthermometer Pt vorüber in die Höhe, um im Kühler F zu kondensieren und durch einen Trichter wieder dem Siedekessel zuzufließen. Durch die große Gleichmäßigkeit der elektrischen Heizung und die starke Filzumkleidung von Siedekessel und Sioderöhre ließ sich ein sehr gleichmäßiges Sieden erzielen, so daß das Wassermanometer W nur um Beträge von etwa 1 mm um seine Ruhelage schwankte. Das Wassermanometer, dessen Rohre zwecks Verringerung der Kapillarkraft 2,3 cm weit gewählt wurden, zeigte einen Überdruck von ebenfalls etwa 1 mm an. Am Gasthermometer strichen pro Sekunde etwa 50 ccm Dampf vorüber, wie aus der Masse des vom Kühler F kondensierten Wassers geschlossen wurde. Dem entspricht bei der Weite der Rudbergschen Röhre von 7 cm und dem Durchmesser des Gefäßes V von 4 cm im zentralen Teil des Apparates eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 2 cm/sec. Die Beobachtung lehrte, daß diese Geschwindigkeit ausreichte, um in

wenigen Minuten alle Luftreste aus der Siederöhre zu entfernen und das Gasthermometergefäß auf die Siedetemperatur zu bringen. Auch wurde für das Platinthermometer Nr. 31 in dieser Anordnung derselbe Widerstand gefunden wie sich bei Reduktion auf gleichen Barometerstand in anderen Siedeapparaten mit stärkerer Dampfströmung ergeben hatte.

Das Platinthermometer 31 wurde in dieser Richtung einer eingehenden Eichung unterzogen und besonders die Frage geprüft, ob die dynamische Methode der Siedepunktsbestimmung die gleichen Ergebnisse lieferte wie die statische Methode [1]), bei der alle etwaigen Bedenken wegen dynamischer Druckwirkungen des strömenden Dampfes auf das Wassermanometer fortfallen.

Zu dem Zweck wurde in dem Dampfraum eines Siedeapparates mit Gasheizung neben das Platinwiderstandsthermometer Nr. 31 ein Glaskölbchen gebracht, das mit (mehrfach im Vakuum verdampftem und wieder kondensiertem) Wasser beschickt war. Der Dampfdruck dieses Wassers wurde durch den eigenen Dampf, der in einem elektrisch geheizten Glasrohr überhitzt wurde, auf ein in Öl von 103° befindliches Quecksilbermanometer übertragen, dessen zweiter Schenkel mit der Atmosphäre kommunizierte. Gleichzeitig wurde der im Siedeapparat herrschende Dampfdruck in der üblichen Weise durch Barometer und Wassermanometer bestimmt. Innerhalb der Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit, die allmählich gesteigert werden konnte und schließlich $\pm 0{,}05$ mm Hg (entsprechend $+0{,}002°$ in der Siedetemperatur) erreichte, konnte kein Unterschied in dem Druck des strömenden Dampfes und dem statisch gemessenen Druck des mit ihm in thermischen Kontakt stehenden Wassers im Kölbchen festgestellt werden. Bei dieser Vergleichung war zu beachten, daß der statisch direkt beobachtete Druck um den Dampfdruck des Quecksilbers bei 100° nämlich 0,28 mm verkleinert werden mußte.

Die Eichung des Platinthermometers führte mit der Gleichung

$$R_t = R_{100}\,[1 + 0{,}002\,771\,46\,(t-100) - 0{,}416\,90.10^{-6}\,(t-100)^2], \quad (18)$$

deren numerische Größen nach früheren Beobachtungen [2]) bekannt sind, nach der statischen und dynamischen Methode im Mittel zu

$$R_{100} = 16{,}8372_8 \text{ int. Ohm.} \quad (19)$$

In der Nähe von 100° gilt

$$R_t = 16{,}8372_8 + 0{,}046\,66\,(t-100). \quad (19\,a)$$

---

[1]) Vgl. ZS. f. Instrkde. **40**, 146—148, 1920.

[2]) F. Henning, Ann. d. Phys. (4) **40**, 649, 1913.

Die elektrische Messung wurde nach der Kompensationsmethode durch Vergleich mit der Büchse Wolff Nr. 3856 durchgeführt, die bei 18° einen Widerstand von 19,9993 int. Ohm besitzt.

5. Die Gase.

a) Füllung des Thermometers. Nach Evakuierung des Gefäßes V und der Ampullen φ sowie aller mit diesen in Verbindung stehenden Räume wurde zunächst eine geringe Menge des Meßgases durch die Hähne H_7 und H_6 in das Gasthermometer eingeleitet und wieder durch die Pumpe entfernt. Erst dann erfolgte die endgültige Füllung. Darauf wurde H_7 geschlossen und die Füllkugel F bei offenem Hahn H_1 so weit gehoben, daß das Quecksilber eben durch den Hahn H_6 trat. Dann wurde auch dieser geschlossen und das Quecksilber bis zu den Teilungen bei s_1 oder s_4 gehoben. Damit war das Gasthermometer gebrauchsfertig. Bei verschiedenen Füllungen mit demselben Gas, aber bei verschiedenem Eispunktsdruck, wurde mit der Füllung größter Gasdichte begonnen und dieselbe dann stufenweise verringert.

b) Helium. Das Helium war aus Monazitsand gewonnen und wurde unmittelbar vor dem Eintritt in das Gasthermometer in einem geschlossenen Kreislauf mehrfach über Kokosnußkohle geleitet, die durch flüssige Luft gekühlt war. Mittels einer Geisslerschen Entladungsröhre ließen sich in dem Spektrum des so gereinigten Gases keine fremden Beimengungen nachweisen.

c) Wasserstoff. Der Wasserstoff wurde aus verdünnter Schwefelsäure elektrolytisch gewonnen, dann über rotglühendem Kupfer von etwa vorhandenen Sauerstoffresten befreit, ferner zwecks Absorption von Kohlensäure über Ätzkali und zur Trocknung über Phosphorpentoxyd geleitet. Das Spektrum erwies sich als einwandfrei.

d) Stickstoff. Dies Gas wurde durch langsames Mischen einer wässerigen Lösung von Natriumnitrit mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbichromat und Chlorammonium entwickelt. Zur Reinigung wurde das Gas nacheinander über festes Ätzkali, glühendes Kupfer, glühendes Kupferoxyd und über Phosphorpentoxydpulver geschickt.

6. Die Formeln.

Die Masse M des Gases ist darstellbar als

$$M = \int \varrho\,(t, p)\, d v, \tag{20}$$

wenn $\varrho\,(t, p)$ die Dichte des Gases bei der Temperatur t und bei dem Druck p bedeutet und das Integral über alle Volumenelemente dv,



die vom Meßgas erfüllt sind, erstreckt wird. Die Dichte $\varrho(t,p)$ wird mit der Normaldichte $\varrho(0; 0,76)$ durch zwei Ausdrücke in Beziehung gesetzt, nämlich

$$\varrho(t,p) = \frac{\varrho(0; 0,76)}{0,76\left[1 + \varkappa_0\left(\frac{p}{1+\beta t} - 0,76\right)\right]} \cdot \frac{p}{1+\beta t} \tag{21}$$

und

$$\varrho(t,p) = \frac{\varrho(0; 0,76)}{0,76[1 + \varkappa_0(p - 0,76)]} \cdot \frac{p}{1+\alpha t}. \tag{21a}$$

Hierin bezeichnet α den Ausdehnungskoeffizienten, β den Spannungskoeffizienten und $\varkappa_0$ die Neigung der Isotherme des Gases bei 0°, falls $\varkappa = \frac{1}{pv}\frac{dpv}{dp}$ gesetzt wird.

Da es bei den Beobachtungen mit dem Gasthermometer stets auf das Verhältnis von Dichten oder auf das Verhältnis von Drucken ankommt, die den Dichten proportional sind, so heben sich alle Glieder, welche mit $\varkappa_0$ multipliziert sind, so weit auf, daß sie ohne merklichen Einfluß auf das Endergebnis bleiben. Deshalb darf für diese Rechnungen von vornherein $\varkappa_0 = 0$ und

$$\varrho(t,p) = \frac{\varrho(0; 0,76)}{0,76} \cdot \frac{p}{1+\beta t}, \tag{22}$$

$$\varrho(t,p) = \frac{\varrho(0; 0,76)}{0,76} \cdot \frac{p}{1+\alpha t} \tag{22a}$$

gesetzt werden.

a) Mit Gl. (22) findet man für das Thermometer konstanten Volumens, das wir zerlegt denken in das Volumen V des Hauptgefäßes von der Temperatur t und die Volumina v_1, v_2 und v_3 des schädlichen Raumes von der Temperaturen t_1, t_2 und t_3

$$\frac{M \,.\, 0,76}{\varrho(0; 0,76)} = p\left\{\frac{V}{(1+\beta t)} + \sum_{n=1}^{3}\frac{v_n}{(1+\beta t_n)}\right\},$$

und unter Einführung der abkürzenden Bezeichnung P_t und K, wenn p' und c nach Gl. (14) eingesetzt werden,

$$\left.\begin{aligned} P_t &= c \cdot \frac{M\, 0,76}{\varrho(0; 0,76)} \cdot \frac{1+\beta t}{V(0,0)} = p_t'[1 + K \,.\, 10^{-6}] \\ &= p_t'\left\{1 + \frac{V - V(0,0)}{V(0,0)} + \sum_{n=1}^{3}\frac{v_n}{V(0,0)} \cdot \frac{1+\beta t}{1+\beta t_n}\right\} \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Mit Gl. (22) ist ersichtlich, daß $\frac{1}{c} \cdot P_t$ den Druck bedeutet, den das Gas der Masse M besitzen würde, wenn es bei der Temperatur t gänzlich im Volumen $V(0,0)$ enthalten wäre.

Die Größen P können also als reduzierte Drucke angesehen werden, für die die einfache Beziehung

$$P_t = P_0 \cdot (1 + \beta t) \tag{24}$$

Gültigkeit besitzt. Zwar muß für die Berechnung von P_t der Wert von β schon bekannt sein, indessen nur in einem Korrektionsglied, für das mäßige relative Genauigkeit gefordert wird.

Da die Temperaturen t_n der einzelnen Teile des schädlichen Volumens in der Nähe von Zimmertemperaturen liegen, ist es zweckmäßig, $\frac{1}{1 + \beta t_n}$ zu entwickeln. Man erhält dafür

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{1 + \beta t_m}\left[1 - \frac{t_n - t_m}{T_m}\right] &= 0{,}9480 - 0{,}003\,29\,(t_n - 15) \\ &= 0{,}931\,8 - 0{,}003\,18\,(t_n - 20), \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

wenn T_m die zu einem gewissen Mittelwert t_m von t_n gehörige absolute Temperatur bezeichnet. Durch diese Entwickelung wird der Druck P_t um weniger als ein Milliontel seines Betrages verändert, wenn $t_n - t$ nicht $\pm 6^0$ überschreitet. Hierbei ist angenommen, daß das ganze schädliche Volumen $v_s = v_1 + v_2 + v_3 = 0{,}511$ ccm sich in allen seinen Teilen auf der Temperatur t_n befindet. Der Teil v_3 in der Nähe des Gasthermometergefäßes V besitzt indessen eine räumlich veränderliche Temperatur, weil er zum Teil durch das Eisbad gekühlt oder durch das Dampfbad erwärmt wird. Da sein Volumen aber nur $v_3 = 0{,}072$ ccm [Gl. (12)] beträgt, so ist auch für diesen Teil jene Entwickelung noch erlaubt, wenn die Differenz seiner Mitteltemperatur gegen t_m nicht mehr als 20^0 beträgt.

Bezüglich des schädlichen Volumens v_2 ist zu bemerken, daß seine Größe wegen der verschiedenen Einstellung des Quecksilbers in der Kapillare bei s_4 ein wenig veränderlich ist. Steht der Meniskus k cm über dem 0 = Strich der Teilung, so sind $k \,.\, 0{,}0025$ ccm von v_2 in Abzug zu bringen, so daß hier mit einem schädlichen Volumen

$$v_2' = v_2\,(1 - 0{,}010\,0 \,.\, k) \tag{26}$$

zu rechnen ist.

Unter Einsetzung aller numerischer Daten aus den Beziehungen 6, 10, 11, 12, 14, 25 und 26 in die Gl. (23) erhält man bei gleichzeitiger Berücksichtigung einer weiteren erlaubten Kürzung:

$$\left.\begin{aligned} P_t = A_t\,\{1 &+ 1{,}76 \,.\, 10^{-5} t + 5{,}04 \,.\, 10^{-8} A_t - 163\,(t' - 15) \\ &.\, 10^{-6} + (1 + \beta t) \,.\, 10^{-6}\,[1631 - 2{,}11\,(t_1 - 15) \\ &- 2{,}75\,(t_2 - 15) - 0{,}80\,(t_3 - 15)]\} \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

$$\left.\begin{aligned} P_t = A_t\,\{1 &+ 1{,}76 \,.\, 10^{-5} t + 5{,}04 \,.\, 10^{-8} A_t - 163\,(t' - 20) \\ &.\, 10^{-6} + (1 + \beta t) \,.\, 10^{-6}\,[1603 - 2{,}04\,(t_1 - 20) \\ &- 2{,}66\,(t_2 - 20) - 0{,}77\,(t_3 - 20)]\} \end{aligned}\right\} \tag{27a}$$



Hieraus folgt für den Eispunkt $t = 0$

$$\left.\begin{aligned} P_0 = A_0 \{1 + 10^{-6}[&1631 + 0{,}0504\, A_0 - 2{,}11\,(t_1 - 15) \\ &- 2{,}75\,(t_2 - 15) - 0{,}80\,(t_3 - 15) - 163\,(t' - 15) \\ &- 7{,}8\,k]\} \end{aligned}\right\} \quad (28)$$

$$\left.\begin{aligned} P_0 = A_0 \{1 + 10^{-6}[&1603 + 0{,}0504\, A_0 - 2{,}04\,(t_1 - 20) \\ &- 2{,}66\,(t_2 - 20) - 0{,}77\,(t_3 - 20) - 163\,(t' - 20) \\ &- 7{,}8\,k]\} \end{aligned}\right\} \quad (28\text{a})$$

und für den Siedepunkt der Temperatur $t = 100 + (t - 100)$

$$\left.\begin{aligned} P_t = A_t \{1 + 10^{-6}[&3988 + 1{,}6\,(\beta - 0{,}00366)\,.\,10^{+5} \\ &+ 23{,}6\,(t - 100) + 0{,}0504\, A_t - 2{,}88\,(t_1 - 15) \\ &- 3{,}76\,(t_2 - 15) - 1{,}09\,(t_3 - 15) - 163\,(t' - 15) \\ &- 10{,}7\,k]\} \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

$$\left.\begin{aligned} P_t = A_t \{1 + 10^{-6}[&3950 + 1{,}6\,(\beta - 0{,}00366)\,.\,10^{+5} \\ &+ 23{,}5\,(t - 100) + 0{,}0504\, A_t - 2{,}79\,(t_1 - 20) \\ &- 3{,}36\,(t_2 - 20) - 1{,}05\,(t_3 - 20) - 163\,(t' - 20) \\ &- 10{,}7\,k]\} \end{aligned}\right\} \quad (29\text{a})$$

b) Anknüpfend an die Formeln (20) und (22) erhält man für das Thermometer konstanten Druckes folgende Werte für die Masse M des Gases bei 0 und t^0

$$M = \frac{\varrho\,(0;\,0{,}76)\,.\,p_a}{0{,}76}\left[V(0, p_a) + (a)\sum_{n=1}^{3}\frac{v_n}{1 + \alpha\, t_n}\right]$$

$$M = \frac{\varrho\,(0;\,0{,}76)\,.\,p_b}{0{,}76}\left[\frac{V(t, p_b)}{1 + \alpha t} + (b)\sum_{n=1}^{3}\frac{v_n}{1 + \alpha t_n} + \Phi\,(0, p_b)\right]$$

Hierbei ist berücksichtigt, daß weder die Drucke p des Gases, noch die schädlichen Volumina v_n, noch die Temperaturen t_n dieser Räume in beiden Fällen völlig gleich sind. Der Index a weist auf den Fall hin, daß das Gas außer dem schädlichen Volumen nur den Raum des Hauptgefäßes, der Index b, daß es außerdem auch die Ampullengefäße erfüllt. Da das Volumen Φ ein wenig zu groß ausgefallen war, so wurde in allen Fällen $p_b < p_a$ gemessen. Dieser Unterschied betrug im Maximum 1,6 mm. Durch Gleichsetzen beider Ausdrücke für M erhält man unter Anwendung der Bezeichnungsweise der Gleichung (23)

$$1 + \alpha t = \frac{\dfrac{V(t, p_b)}{V(0,0)}}{\dfrac{V(0,p_b) - \Phi(0,p_b)}{V(0,0)} + \dfrac{p_a - p_b}{p_b} + \left[\dfrac{p_a}{p_b}K(0,p_a) - K(0,p_b)\right].10^{-6}} \quad (30)$$

Nach Einführung der Zahlenwerte aus Gl. (6), (8) und (14) folgt hieraus für Temperaturen in der Nähe von 100°

$$1 + a t = \frac{1{,}001\,76 + 1{,}76 \cdot 10^{-5}(t - 100) + 5{,}04 \cdot 10^{-8}\, p'(100,b)}{0{,}730\,699 + 3{,}45 \cdot 10^{-8} \cdot p'(100,b) + \frac{p'(0,a) - p'(100,b)}{p'(100,b)} + \frac{p'(0,a)}{p'(100,b)}\left[K(0,p_a) - K(0,p_b)\right] 10^{-6}} \tag{31}$$

Der hier auftretende Ausdruck $K(0,p)$ hat nach den Entwickelungen für das Thermometer konstanten Volumens den Wert

$$\left.\begin{aligned} K(0,p) = [1631 + 0{,}0504\, A - 2{,}11\,(t_1 - 15) - 2{,}75\,(t_2 - 15) \\ - 0{,}80\,(t_3 - 15) - 7{,}8\, k] \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

$$\left.\begin{aligned} K(0,p) = [1603 + 0{,}0504\, A - 2{,}04\,(t_1 - 20) - 2{,}66\,(t_2 - 20) \\ - 0{,}77\,(t_3 - 20) - 7{,}8\, k] \end{aligned}\right\} \tag{32a}$$

Die Anzahl k cm, welche das Quecksilber in den Kapillaren am Ampullenstück über dem 0-Strich einsteht, ist je nach dem Eispunkt ($p = p_a$) oder dem Siedepunkt ($p = p_b$) des Thermometers konstanten Druckes an den Skalen s_4 oder s_1 abzulesen. Für beide Stellen ist der mit k zu multiplizierende Faktor der gleiche, da die Kapillarenstücke gleiche Weite besitzen.

c) Bei dem nahen Zusammenhang der Koeffizienten α und β eines Gases mit der Neigung $\varkappa$ der Isothermen war es erwünscht, zur Kontrolle die Neigung $\varkappa_0$ der Isotherme von 0° zu ermitteln. Zu diesem Zweck war der Druck des Gases bei 0° zu beobachten, wenn es a) nur das Volumen V des Hauptgefäßes, b) außerdem noch das Volumen Φ der Ampullen einnahm. Hätte der schädliche Raum das Volumen 0 und wäre die elastische Dehnung der Glasgefäße ebenfalls Null, so würde nach Gl. (23) und den sich anschließenden Betrachtungen das Gas im Falle a) nicht den wirklich beobachteten Druck p_a, sondern den Druck

$$P(0,a) = p_a\left[1 + K(0,p_a) \cdot 10^{-6}\right] \tag{33}$$

besitzen und entsprechend würde im Falle b) nicht der Druck p_b, sondern der Druck

$$P(0,b) = p_b\left[1 + \frac{V(0,0)}{V(0,0) + \Phi(0,0)} K(0,p_b) \cdot 10^{-6} + 0{,}0122 \cdot 10^{-3} p_b\right] \tag{33a}$$

beobachtet werden.

Die gesuchte Größe findet man aus der Beziehung

$$P(0,a) \cdot V(0,a) = P(0,b)\left[V(0,0) + \Phi(0,b)\right]\left[1 + \varkappa_0\{P(0,a) - P(0,b)\}\right] \tag{34}$$

7. Die Beobachtungen.

Die Ablesung der Drucke und Temperaturen wurde bei derselben Einstellung abwechselnd von beiden Beobachtern vorgenommen und



die Rechnung mit den stets sehr nahe beieinander liegenden Mittelwerten der Ablesungen durchgeführt.

Tabelle 1 enthält alle aus den Beobachtungen unmittelbar folgenden Daten, welche zur Berechnung der Koeffizienten α, β, $\varkappa_0$ nötig sind. Die Werte P_{100} für die Siedepunkte bei konstantem Volumen, sowie die Werte p' (100, b) [vgl. Gl. (14), (31)] für die Siedepunkte bei konstantem Druck wurden auf 100,000° reduziert. Der Temperaturkoeffizient von P_{100} ist $\frac{P_0}{273}$ m Hg/Grad, derjenige von $p'(100,b)$ ist $\frac{p'(100,b)}{273} \cdot \left(\frac{273}{373}\right)^2 = \frac{p'(100,b)}{508}$ m Hg/Grad.

Unter t_s sind die Mittelwerte der Dampftemperaturen aller an dem betreffenden Tage durchgeführten Siedepunktsbestimmungen nach der Berechnung aus dem Barometerstand, daneben die Unterschiede Δt_s dieser Temperaturen gegen die Angaben des Platinthermometers Nr. 31 [vgl. Gl. (19a)] verzeichnet. Für die Rechnung wurde stets die aus dem Barometerstand folgende Siedetemperatur zugrunde gelegt, die sich im Mittel der 47 Beobachtungstage um etwa 0,001° tiefer ergab, als aus dem Widerstand des Thermometers folgte.

Die letzte Spalte enthält die mit dem Platinthermometer 31 gemessene Temperatur t_e des Eises. Sie ist aus dem Widerstand R des Thermometers nach der Beziehung

$$R = 12{,}1008 + 0{,}0473\, t_e \text{ int. Ohm} \qquad (35)$$

berechnet. Der Wert von R für $t = 0$ wurde gleich dem Mittelwert aller von August bis November 1920 gefundenen Eispunktswiderstände gesetzt. Er ist um 16 Milliontel (entsprechend 0,0035°) größer, als sich bei den Beobachtungen im Jahre 1912 [1]) ergeben hatte. Von den 46 Eispunktstemperaturen der Tabelle liegen 6 unterhalb — 0,005°. Nur einige wenige Messungen, die Eistemperaturen unterhalb — 0,01° ergaben, wurden wegen schlechter Beschaffenheit des Eises verworfen und sind nicht in die Tabelle aufgenommen.

Die Koeffizienten α, β, $\varkappa_0$ sind für jede Gasfüllung aus den Mittelwerten der Spalten 2 bis 8 berechnet. Es ist leicht ersichtlich, daß bei der nahen Übereinstimmung der Einzelwerte durch dies Verfahren keine in Betracht kommenden Fehler verursacht werden.

Um ein Urteil über die Genauigkeit der verschiedenen Koeffizienten zu gewinnen, wurde angenommen, daß die Volumina V, Φ und

---

[1]) F. Henning, Ann. d. Phys. **40**, 649, 1913.

Tabelle 1.

Datum 1920	$P_0 = P(0,a)$ m Hg	P_{100} m Hg	$P(0,b)$ m Hg	$p'(0,a)$ m Hg	$p'(100,b)$ m Hg	$K(0,p_a)$	$K(0,p_b)$	Siedetemperatur t_s Barometer	Siedetemperatur Δt_s Bar. — Nr. 31	Eistemp. Nr. 31 t_e
				Helium I. Füllung.						
12. 8.	1,116 490	1,525 103	—	1,114 665	1,111 603	1638	1620	100,104	— 0,002	+ 0,004
13. 8.	487	072	—	678	570	1624	1627	100,146	— 0,003	—
14. 8.	451	107	—	627	600	1637	1616	100,037	— 0,001	+ 0,003
16. 8.	427	—	—	606	—	1635	—	—	—	+ 0,004
	1,116 464	1,525 094	—	1,114 644	1,111 591	1634	1621			
				$100\,\alpha = 0{,}365\,81$; $100\,\beta = 0{,}366\,00$.						
				Helium II. Füllung.						
21. 8.	0,520 519	0,711 031	—	0,519 686	0,518 332	1603	1588	99,976	— 0,004	— 0,007
23. 8.	527	024	—	687	331	1616	1599	99,843	— 0,002	+ 0,003
24. 8.	530	031	—	691	333	1615	1602	99,761	+ 0,001	+ 0,002
25. 8.	519	—	—	684	—	1608	—	—	—	+ 0,001
	0,520 524	0,711 029	—	0,519 687	0,518 332	1610	1596			
				$100\,\alpha = 0{,}366\,03$; $100\,\beta = 0{,}365\,99$.						
				Helium III. Füllung.						
2. 9.	1,102 889	1,506 569	—	1,101 070	—	1654	—	99,872	+ 0,005	+ 0,002
3. 9.	892	—	0,868 836	074	—	1654	—	—	—	— 0,006
4. 9.	886	—	—	061	1,098 053	1660	1636	99,842	+ 0,005	+ 0,003
6. 9.	899	596	—	080	—	1654	—	99,602	0,000	— 0,001
7. 9.	924	—	—	108	—	1651	—	—	—	+ 0,003
8. 9.	880	552	—	064	—	1651	—	99,985	0,000	— 0,001
9. 9.	—	538	—	—	072	—	1647	100,127	+ 0,003	—
10. 9.	—	—	777	—	058	—	1657	99,938	+ 0,003	+ 0,002
11. 9.	—	—	812	—	093	—	1639	100,171	0,000	+ 0,001
13. 9.	887	541	—	073	—	1651	—	100,066	+ 0,001	— 0,005
	1,102 894	1,506 559	0,868 808	1,101 076	1,098 069	1654	1645			
				$100\,\alpha = 0{,}365\,82$; $100\,\beta = 0{,}366\,01$; $\kappa_0 = +45 \,.\, 10^{-5}$.						

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Datum 1920	$P_0 = P(0, a)$ m Hg	P_{100} m Hg	$P(0, b)$ m Hg	$p'(0, a)$ m Hg	$p'(100, b)$ m Hg	$K(0, p_a)$	$K(0, p_b)$	Siedetemperatur t_s Barometer	Siedetemperatur Δt_s Bar. — Nr. 31	Eistemp. Nr. 31 t_e
				Helium IV. Füllung.						
14. 9.	0,760 108	1,038 288	—	0,758 861	—	1647	—	99,961	+ 0,005	— 0,009
15. 9.	—	—	0,598 805	—	0,756 822	—	1629	99,972	+ 0,008	+ 0,001
16. 9.	104	296	—	855	—	1648	—	99,914	+ 0,008	—
17. 9.	—	—	783	—	831	—	1629	99,818	0,000	— 0,002
18. 9.	098	267	—	858	—	1638	—	99,875	+ 0,008	— 0,001
	0,760 103	1,038 284	0,598 794	0,758 858	0,756 826	1644	1629			
	$100\,\alpha = 0{,}365\,91$; $100\,\beta = 0{,}365\,98$; $\varkappa_0 = +44 \cdot 10^{-5}$.									
				Helium V. Füllung.						
20. 9.	0,504 782	0,689 520	—	0,503 961	0,502 628	1635	1612	99,963	+ 0,014	+ 0,002
21. 9.	—	—	—	—	649	—	1616	100,001	+ 0,005	—
22. 9.	825	570	—	0,504 005	—	1621	—	100,069	+ 0,005	— 0,001
24. 9.	826	—	—	013	—	1618	—	—	—	— 0,003
	0,504 811	0,689 545	—	0,503 993	0,502 639	1628	1614			
	$100\,\alpha = 0{,}365\,89$; $100\,\beta = 0{,}365\,95$.									
				Stickstoff I. Füllung.						
26. 10.	1,105 326	1,511 587	—	1,103 482	—	1670	—	100,376	— 0,001	+ 0,002
27. 10.	—	—	0,870 904	—	1,101 355	—	1659	100,261	— 0,008	+ 0,001
28. 10.	344	570	—	504	417	1666	1664	100,218	— 0,004	— 0,002
29. 10.	—	—	968	—	400	—	1666	100,397	+ 0,007	— 0,004
30. 10.	296	485	—	446	—	1675	—	100,369	+ 0,001	— 0,004
1. 11.	—	—	984	—	393	—	1659	99,918	— 0,007	+ 0,001
2. 11.	258	492	—	419	—	1666	—	100,041	— 0,003	+ 0,003
	1,105 308	1,511 534	0,870 952	1,103 463	1,101 391	1669	1662			
	$100\,\alpha = 0{,}367\,42$; $100\,\beta = 0{,}367\,52$; $\varkappa_0 = -74 \cdot 10^{-5}$.									

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Datum 1920	$P_0 = P(0, a)$ m Hg	P_{100} m Hg	$P(0, b)$ m Hg	$p'(0, a)$ m Hg	$p'(100, b)$ m Hg	$K(0, p_a)$	$K(0, p_b)$	Siedetemperatur t_s Barometer	Siedetemperatur Δt_s Bar. – Nr. 31	Eistemp. Nr. 31 t_e
				Stickstoff II. Füllung.						
3. 11.	0,511 362	0,698 914	—	0,510 523	0,509 397	1643	1630	99,997	0,000	— 0,008
4. 11.	383	912	—	546	408	1638	1633	100,019	— 0,003	0,000
5. 11.	374	929	—	537	416	1638	1632	99,937	— 0,003	+ 0,005
	0,511 373	0,698 918	—	0,510 535	0,509 407	1640	1632			
				$100\,\alpha = 0{,}366\,79$; $100\,\beta = 0{,}366\,75$.						
				Stickstoff III. Füllung.						
8. 11.	0,220 321	0,301 014	—	0,219 962	0,219 408	1629	1618	100,420	— 0,009	+ 0,001
9. 11.	303	008	—	944	—	1626	—	100,425	— 0,006	+ 0,002
10. 11.	327	007	—	968	422	1631	1608	100,207	— 0,003	— 0,001
	0,220 317	0,301 010	—	0,219 958	0,219 415	1629	1613			
				$100\,\alpha = 0{,}366\,30$; $100\,\beta = 0{,}366\,26$.						
				Wasserstoff I. Füllung.						
18. 11.	1,095 321	1,496 431	—	1,093 498	—	1668	—	100,533	— 0,004	— 0,010
19. 11.	317	461	—	488	1,090 551	1674	1661	100,695	+ 0,001	+ 0,005
20. 11.	273	406	—	445	497	1672	1663	100,621	— 0,004	+ 0,001
22. 11.	275	—	0,862 732	455	485	1660	1670	100,443	— 0,005	— 0,008
23. 11.	250	358	767	421	—	1673	—	100,375	— 0,006	— 0,001
	1,095 287	1,496 414	0,862 750	1,093 461	1,090 511	1669	1665			
				$100\,\alpha = 0{,}365\,90$; $100\,\beta = 0{,}366\,23$; $\varkappa_0 = +78 \cdot 10^{-5}$.						
				Wasserstoff II. Füllung.						
24. 11.	—	0,694 223	—	—	0,506 006	—	1637	100,213	— 0,004	—
25. 11.	0,508 179	226	—	0,507 346	0,505 994	1639	1640	100,216	0,000	+ 0,002
26. 11.	171	224	—	339	0,506 025	1642	1625	100,228	— 0,005	+ 0,005
28. 11.	178	233	—	345	024	1637	1628	100,190	— 0,008	+ 0,003
	0,508 176	0,694 227	—	0,507 343	0,506 012	1639	1633			
				$100\,\alpha = 0{,}366\,02$; $100\,\beta = 0{,}366\,12$.						

das gesamte schädliche Volumen v_s je mit einem Fehler von $\pm 0{,}005\,\mathrm{cm}^3$ und alle Druckmessungen mit einem Fehler von 0,01 mm Hg behaftet sein können. Der Fehler des schädlichen Volumens kommt beim Ausdehnungskoeffizienten nicht in Betracht, weil bei dieser Bestimmung im schädlichen Volumen sehr nahe die gleiche Gasmenge bei allen Temperaturen vorhanden ist. Im übrigen kann der Fehler im schädlichen Volumen in die Fehler des Druckes mit einbezogen werden, da es bei allen Betrachtungen auf gewisse reduzierte Drucke ankommt, die gemessen worden wären, wenn das schädliche Volumen gar nicht vorhanden wäre. Durch den angenommenen Fehler in v_s wird $P(0,a)$ um ± 16 Milliontel, $P(100,a)$ um ± 22 Milliontel, $P(0,b)$ um ± 12 Milliontel gefälscht. Entsprechend würde der Spannungskoeffizient auf 22 Milliontel seines Betrages und der Wert $\varkappa_0$ um $d\varkappa_0 = \frac{1{,}9 \,.\, 10^{-5}}{P(0,a)}$, also bei $P(0,a) = 1$ m Hg um $d\varkappa_0 = 1{,}9 \,.\, 10^{-5}$, ungenau errechnet werden. Erst ein vier- bis fünfmal größerer Fehler des schädlichen Volumens würde denselben Einfluß auf β haben, wie eine Unsicherheit des Siedepunktes um 0,01°.

Setzt man $1 + 100\,\beta = \frac{P(100,a)}{P(0,a)}$, so findet man in erster Näherung

$$\frac{d\beta}{\beta} = \frac{2{,}73}{P(0,a)}\{d\,P(100,a) - 1{,}367\,d\,P(0,a)\}$$

oder nach Einsetzen der möglichen Fehler

$$= \pm\frac{2{,}73}{P(0,a)} \cdot 2{,}37 \,.\, 0{,}01 = \pm\frac{0{,}065}{P(0,a)}$$

Der Ausdehnungskoeffizient wird im wesentlichen aus einer Gleichung von der Form

$$1 + 100\,\alpha = \frac{1}{-\frac{\Phi}{V} + \frac{p'(0,a)}{p'(100,b)}}$$

[vgl. Gl. (30)] gewonnen. Hieraus folgt in erster Näherung, da $p'(0,a)$ nahe gleich $p'(100,b)$ ist

$$\frac{d\alpha}{\alpha} = -5{,}10\,\frac{1}{p'(100,b)}\{dp'(0,a) - dp'(100,b)\} + 1{,}37\left\{\frac{d\Phi}{\Phi} - \frac{dV}{V}\right\}.$$

Das zweite Glied enthält die systematischen Fehler vom Betrage ± 110 Milliontel, das erste Glied die zufälligen Fehler vom Betrage

$$\pm\frac{0{,}10}{p'(100,b)} = \text{nahezu} \pm\frac{0{,}10}{P(0,a)}.$$

Durch Differentiation der Gl. (34) erhält man für die Neigung der Isotherme unter Berücksichtigung des Umstandes, daß $\frac{P(0,a)}{P(0,b)}$ nahezu $= \frac{V+\Phi}{\Phi} = 1{,}27$ ist, in erster Näherung

$$d\varkappa_0 = \frac{4{,}77}{P(0,a)^2}\{dP(0,a) - 1{,}37\,dP(0,b)\} + \frac{4{,}77}{P(0,a)}\left\{\frac{d\Phi}{V+\Phi} - 0{,}267\,\frac{dV}{V+\Phi}\right\},$$

oder nach Einsetzung der möglichen Fehler

$$d\varkappa_0 = \pm\frac{0{,}11}{P(0,a)^2} \pm \frac{0{,}000080}{P(0,a)},$$

worin das erste Glied der rechten Seite wiederum die zufälligen (aus der Druckmessung entspringenden) und das zweite Glied die systematischen (aus der Volumenmessung hervorgehenden) Fehler bezeichnet.

Für einige Werte der Drucke $P(0,a)$ sind die möglichen Fehler der Koeffizienten in der folgenden Zusammenstellung enthalten:

Tabelle 2.

$P(0,a)$	$\frac{d\beta}{\beta}\cdot 10^4$		$\frac{d\alpha}{\alpha}\cdot 10^4$		$d\varkappa_0 \cdot 10^5$	
m Hg	zufällig.	system.	zufällig.	system.	zufällig.	system.
1,100	0,59	—	0,91	1,10	9,1	7,3
0,760	0,86	—	1,31	1,10	19	10,4
0,510	1,27	—	1,97	1,10	42	15,5
0,220	2,95	—	4,55	1,10	229	35,9

Unter der Annahme, daß die Koeffizienten α und β lineäre Funktionen des Eispunktsdruckes p_0 sind, die für alle Gase bei $p_0 = 0$ denselben Wert besitzen, wurden aus den vorliegenden Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate der Grenzwert γ für die Koeffizienten beim Druck Null, sowie die Differentialquotienten $\frac{d\alpha}{dp_0}$ und $\frac{d\beta}{dp_0}$ berechnet. Hierbei wurden den einzelnen Werten von α und β verschiedene Gewichte beigelegt, die den soeben abgeleiteten zufälligen Fehlern umgekehrt proportional angenommen sind.

Die Rechnung ergab $10^7\gamma = 36\,604$; $T_0 = 1/\gamma = 273{,}20^0$. Ferner

$$\left.\begin{array}{ll}\text{für Helium} \;\ldots\ldots & \begin{cases}10^7.\alpha = 36\,604 - 19.p_0\\ 10^7.\beta = 36\,604 - 4.p_0\end{cases}\\ \text{für Wasserstoff} \;\ldots & \begin{cases}10^7.\alpha = 36\,604 - 12.p_0\\ 10^7.\beta = 36\,604 + 17.p_0\end{cases}\\ \text{für Stickstoff} \;\ldots & \begin{cases}10^7.\alpha = 36\,604 + 127.p_0\\ 10^7.\beta = 36\,604 + 134.p_0\end{cases}\end{array}\right\} \qquad (36)$$

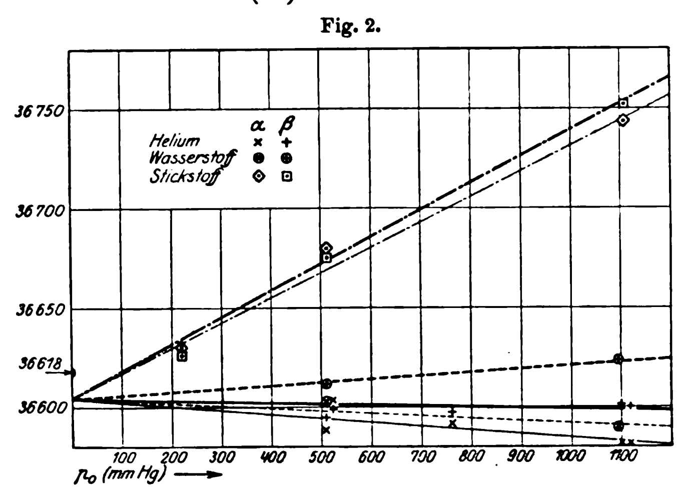
Die Übereinstimmung zwischen der Beobachtung und diesen Formeln ist aus der folgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3.

p_0 m. Hg	$10^7 . \alpha$ beob.	Gewicht	$10^7 . \Delta\alpha$ beob. — ber.	$10^7 . \beta$ beob.	Gewicht	$10^7 . \Delta\beta$ beob. — ber.
			Helium.			
0,50	36 589	3	— 5	36 595	4	— 7
0,52	36 603	3	+ 9	36 599	4	— 3
0,76	36 591	4	+ 2	36 598	6	— 3
1,10	36 582	6	— 1	36 601	9	+ 2
1,12	36 581	6	— 1	36 600	9	+ 1
			Wasserstoff.			
0,51	36 602	3	+ 4	36 612	4	— 1
1,10	36 590	6	— 1	36 623	9	0
			Stickstoff.			
0,22	36 680	1	— 2	36 626	2	+ 3
0,51	36 679	3	+ 12	36 675	4	+ 3
1,11	36 742	6	— 2	36 752	9	0

In Fig. 2 sind die Koeffizienten graphisch in ihrer Abhängigkeit vom Druck p_0 dargestellt. Die geraden Linien in der Zeichnung entsprechen den Formeln (36).

Fig. 2.



Rechnet man den Grenzwert γ nach der gleichen Methode für jedes einzelne Gas aus, so erhält man

$$\left.\begin{array}{lr} \text{für He} \; \ldots \ldots & 10^7 . \gamma = 36\,600 \\ \text{„} \; H_2 \; \ldots \ldots & 10^7 . \gamma = 36\,607 \\ \text{„} \; N_2 \; \ldots \ldots & 10^7 . \gamma = 36\,606 \\ \hline \text{Mittel} & 10^7 . \gamma = 36\,604 \end{array}\right\} \qquad (37)$$

Für die Isothermenneigungen $\varkappa_0$ der Gase bei 0° wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 4.

Gas	Größter Druck m Hg	$\varkappa_0 \cdot 10^5$ pro m Hg
Helium	0,76	+ 44
	1,10	+ 45
Wasserstoff	1,10	+ 78
Stickstoff	1,10	— 74

Unter der Annahme, daß die Isothermen der Gase Helium, Wasserstoff und Stickstoff im Bereich kleiner Drucke (unterhalb 2 Atm.) geradlinig verlaufen, gelten zwischen den Koeffizienten α und β sowie den Isothermenneigungen $\varkappa_0$ und $\varkappa_{100}$ bei 0 und 100° folgende Gleichungen[1]), bei denen als Druckeinheit 1 m Hg angenommen ist:

$$100\,(\alpha - \gamma) = p_0\,[\varkappa_{100} - 1{,}367\,\varkappa_0], \tag{38}$$

$$100\,(\beta - \gamma) = p_0\, 1{,}367\,[\varkappa_{100} - \varkappa_0), \tag{38a}$$

oder

$$\varkappa_{100} = 273\,\frac{\beta - \alpha}{p_0}, \tag{39}$$

$$\varkappa_0 = \varkappa_{100} - 73\,\frac{\beta - \gamma}{p_0} = \frac{100}{p_0}\,\{0{,}73\,\gamma + 2\,\beta - 2{,}73\,\alpha\}, \tag{39a}$$

oder zwecks Berechnung von γ aus α, β und $\varkappa_0$:

$$\gamma = 3{,}73\,\alpha - 2{,}73\,\beta + p_0\,\frac{\varkappa_0}{100} \cdot 1{,}367$$

$$= \beta + 3{,}73\,(\alpha - \beta) + 1{,}367\,p_0\,\frac{\varkappa_0}{100}\,. \tag{40}$$

Die Berechnungen von $\varkappa_0$ und $\varkappa_{100}$ aus den Gleichungen (39), (39a) und (36) liefern folgende Zahlen, die den direkt beobachteten Werten $\varkappa_0$ in Tabelle 5 gegenübergestellt sind und mit ihnen innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung stehen.

Tabelle 5.

Gas	$\varkappa_0 \cdot 10^5$ beob.	$\varkappa_0 \cdot 10^5$ ber.	$\varkappa_{100} \cdot 10^5$ ber.
He	+ 45	+ 44	+ 41
H_2	+ 78	+ 66	+ 79
N_2	— 74	— 78	+ 19

Berechnet man γ gemäß Gleichung (40) aus den direkt beobachteten Koeffizienten α, β und $\varkappa_0$, so erhält man, falls man die

[1]) Vgl. F. Henning, Temperaturmessung, Braunschweig 1915, S. 68.

Messungen bei Drucken unterhalb 1 m Hg Anfangsdruck unberücksichtigt läßt, weil bei diesen die Differenz $\alpha - \beta$ zu ungenau bestimmbar ist, folgende Werte:

Tabelle 6.

Gas	p_0 m Hg	$\beta \cdot 10^7$	$3,73\,(\alpha-\beta)\cdot 10^7$	$1,367\,p_0\,\varkappa_0 \cdot 10^5$	$\gamma \cdot 10^7$
He	1,12	36 600	— 71	+ 69	36 598
He	1,10	36 601	— 71	+ 68	36 597
H_2	1,10	36 623	— 123	+ 117	36 617
N_2	1,10	36 752	— 37	— 111	36 604
				Mittel	36 604

Aus den Betrachtungen über den Einfluß der zufälligen und systematischen Fehler auf die Größe $\varkappa$ folgt, daß die Abweichungen, welche der aus den Beobachtungen am Wasserstoff gewonnene Wert γ vom Mittel aufweist, als durchaus innerhalb der Genauigkeitsgrenzen für die Bestimmung von $\varkappa_0$ liegend angesehen werden muß. Außerdem ist zu beachten, daß bei der Berechnung von γ alle Fehler in der Differenz $\alpha - \beta$ mit dem Faktor 3,73 multipliziert werden.

8. Vergleich mit den Ergebnissen anderer Beobachter.

Die gasthermometrischen Messungen, welche Chappuis[1] in den Jahren 1887 und 1907 ausführte, kommen in erster Linie für die Vergleichung mit den von uns ermittelten Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten in Betracht (vgl. Tabelle 7). Hinzugenommen

Tabelle 7.

Jahr	Gefäß-material	Gefäß-größe ccm	Gas	p_0 m Hg	$\alpha \cdot 10^7$ beob. Chappuis	$\Delta\alpha \cdot 10^7$ beob.-ber.	$\beta \cdot 10^7$ beob. Chappuis	$\Delta\beta \cdot 10^7$ beob.-ber.
1887	Pt Ir	1000	Wasserstoff	0,999	—	—	36 625	+ 4
1907	„	1000	„	1,000	36 600	+ 8	36 630	+ 9
1907	verre dur	963	„	1,001	—	—	36 622	+ 1
1902	„	160	Stickstoff	0,793	—	—	36 718	+ 8
1902	„	160	„	0,533	—	—	36 685	+ 10
1887	Pt Ir	1000	„	0,996	—	—	36 747	+ 10
1907	„	1000	„	1,002	36 732	+ 1	36 744	+ 6
1907	„	1000	„	1,387	36 778	— 2	—	—
1914	Quarzglas	248	„	0,564	—	—	36 699	+ 20
1914	„	248	„	0,553	—	—	36 694	+ 16
1914	„	248	„	0,562	—	—	36 696	+ 17

[1]) Trav. et Mém. d. Bur. intern. 6 u. 13.

wurden noch einige Beobachtungen desselben Autors vom Jahre 1902 und 1914. Andere Beobachter, die auf diesem Gebiet gearbeitet haben, haben die Genauigkeit der Chappuisschen Bestimmungen nicht wieder erreicht, so daß wir hier von den Ergebnissen ihrer Messungen absehen können. Der Vergleich erstreckt sich nur auf die Gase Wasserstoff und Stickstoff, da Helium von Chappuis nicht gemessen wurde. Die Tabelle enthält gleichzeitig Angaben über das Beobachtungsjahr, sowie die Art und Größe des Gasthermometergefäßes. Die berechneten Werte sind aus den Gleichungen (36) abgeleitet.

Die Beobachtungen des Jahres 1902 und 1914 führte Chappuis zur Bestimmung des Schwefelsiedepunktes durch, und zwar die ersteren in Gemeinschaft mit Harker. Diese Bestimmungen besitzen nicht den gleichen Grad der Genauigkeit wie diejenigen aus den Jahren 1887 und 1907. Zwischen den Chappuisschen Messungen und den unserigen besteht ein zwar nur kleiner aber systematischer Unterschied. Läßt man für die Vergleichungen nur die Beobachtungen aus den Jahren 1887 und 1907 gelten, so fand Chappuis die Koeffizienten α und β im Mittel um 4,6 Einheiten der letzten Stelle größer als unsere Beobachtungen ergaben. Dieser Unterschied entspricht $1/80^0$ in der Temperaturdifferenz des Fundamentalabstandes.

Der größere Unterschied im Wert des Grenzkoeffizienten, der nach den Chappuisschen Messungen zu $10^7\gamma = 36\,618$ berechnet wurde, ist wesentlich in der Methode begründet, nach der die Berechnung erfolgte. Chappuis leitete aus den Amagatschen Beobachtungen über die Isothermen des Wasserstoffs ab, daß für dieses Gas $\frac{d\alpha}{dp_0} = -0{,}000\,002\,45$ und $\frac{d\beta}{dp_0} = 0$ pro Meter Quecksilber beträgt. Danach folgt aus dem Ausdehnungskoeffizienten des Wasserstoffs vom Jahre 1907 $10^7.\gamma = 36\,625$, und aus dem Mittel aller Spannungskoeffizienten des Wasserstoffs vom Jahre 1887 und vom Jahre 1907 $10^7.\gamma = 36\,626$. Die Beobachtungen an Stickstoff aus den Jahren 1887, 1902 und 1907 lieferten die Beziehungen

$$\alpha.10^7 = 36\,612 + 119 p_0$$

und

$$\beta.10^7 = 36\,617 + 128 p_0.$$

D. Berthelot[1]) berechnete aus denselben Beobachtungsdaten und den von Chappuis gemessenen Isothermenneigungen $\varkappa_0$ der Gase beim Eispunkt gemäß Formel (40) folgende Einzelwerte von γ:

[1]) Trav. et Mém. **13**, 12—14, 1907.

Tabelle 8.

	$\gamma \cdot 10^8$
1. aus Stickstoff 1907, α und β bei $p_0 = 1{,}002$ m Hg	366 185
2. „ „ 1907, α bei $p_0 = 1{,}387$ m Hg; $\frac{\alpha - \beta}{p_0}$ von $p_0 = 1{,}002$ m Hg	366 185
3. „ „ 1912, β bei $p_0 = 0{,}793$ m Hg mit $\frac{\alpha - \beta}{p_0}$ vom Jahre 1907	366 184
4. „ „ 1912, β bei $p_0 = 0{,}533$ m Hg mit $\frac{\alpha - \beta}{p_0}$ vom Jahre 1907	366 177
Mittel	366 183
5. aus Wasserstoff 1907, α und β bei $p_0 = 1{,}000$ m Hg	366 248
6. „ „ 1887, β, $\frac{\alpha - \beta}{p_0}$ von 1907, $p_0 = 1{,}002$ m Hg	366 206
7. „ „ 1907, β, $\frac{\alpha - \beta}{p_0}$ von 1907, $p_0 = 1{,}002$ m Hg	366 169
Mittel	366 208

Durch Verbindung dieser Ergebnisse mit den Berechnungen von γ aus den Messungen von Joule und Thomson (über den Temperatureffekt der durch einen porösen Stopfen strömenden Gase) leitete Berthelot schließlich den Wert $10^7 \gamma = 36\,618$ ab, dem $T_0 = 273{,}09$ entspricht.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß in der Berthelotschen Berechnung die Übereinstimmung der Werte von γ insofern ein unrichtiges Bild gibt, als nur die unter 1. und 5. aufgeführten Werte völlig unabhängig voneinander ermittelt sind. Es ist, entsprechend den gleichartigen Rechnungen von Abschnitt 7, allein schon wegen der Ungenauigkeit von $\varkappa_0$ nicht zu erwarten, daß nach dieser Berechnungsmethode der Grenzwert γ genauer als auf 10 Einheiten der letzten Stelle zu berechnen ist. Diese Behauptung wird auch dadurch gestützt, daß der von Chappuis für Stickstoff im Bereich der gasthermometrischen Drucke ermittelte Wert der Isothermenneigung $\varkappa_0$ nicht unbeträchtlich von anderweitigen Bestimmungen abweicht. Die folgende Zusammenstellung über die Isothermenneigungen $\varkappa_0$ und $\varkappa_{100}$ bei 0 und 100° enthält auch die Ergebnisse einiger neuerer piezometrischer Bestimmungen von Holborn[1]) und Schultze sowie von Kamerlingh Onnes[2]), die zwar bei höherem Drucke (15 bis 75 m Hg) gemessen wurden, aber eine größere Genauigkeit besitzen als die Ergebnisse bei kleinen Drucken.

Würde man den Wert $\varkappa_0 = -75 \cdot 10^{-5}$ für die Isothermenneigung des Stickstoffs annehmen und aus den Chappuisschen

---

[1]) L. Holborn und H. Schultze, Ann. d. Phys. 47, 1089, 1905. L. Holborn, Ann. d. Phys. 63, 674—680, 1920.

[2]) Comm. Leiden Nr. 102a, 1907.

Messungen den Grenzwert γ errechnen, so würde sich für Stickstoff statt $10^7 \gamma = 36\,618{,}5$ nunmehr $10^7 \gamma = 36\,604$, also Übereinstimmung mit unserem Resultat ergeben.

Tabelle 9.

Beobachter	Stickstoff $\varkappa_0 \cdot 10^5$	Stickstoff $\varkappa_{100} \cdot 10^5$	Wasserstoff $\varkappa_0 \cdot 10^5$	Wasserstoff $\varkappa_{100} \cdot 10^5$	Helium $\varkappa_0 \cdot 10^5$	Helium $\varkappa_{100} \cdot 10^5$
Chappuis	— 57	—	+ 76	—	—	—
Henning, Heuse	— 74	—	+ 78	—	+ 45	—
Holborn, Schultze	— 80[1])	+ 16[1])	+ 82	+ 91	+ 69	+ 65
Kamerlingh Onnes	—	—	—	—	+ 71	+ 63

Ein bemerkenswerter Unterschied besteht jedoch zwischen unserem Wert von $\varkappa_0$ für Helium und den entsprechenden Werten der piezometrischen Messungen. Würde man gemäß Gleichung (40) mit $\varkappa_0 = 70 \cdot 10^{-5}$ rechnen, so würde aus unseren Beobachtungen an Helium $10^7 \cdot \gamma = 36\,635$, also ein sicherlich zu hoher Wert folgen. Da wir für $\varkappa_0$ zwei unabhängige, gut miteinander im Einklang stehende Messungen durchgeführt haben, so scheint die Differenz eine tiefere, bisher nicht aufgeklärte Ursache zu haben.

Im Widerspruch mit den üblichen Zustandsgleichungen der Gase steht, daß unsere Beobachtungen [vgl. Gleichung (36)] für die Differenz $\gamma - \beta$ bei Helium einen negativen Wert liefern. Derselbe ist zwar nur klein und liegt kaum außerhalb der Genauigkeitsgrenzen unserer Messungen; er entspricht aber dem Verlauf der Isothermen, deren Neigung $\varkappa$ ebenfalls entgegen den Folgerungen aus den Zustandsgleichungen bei 100° einen kleineren Wert hat als bei 0°. Diese Besonderheit, auf welche sowohl Holborn und Schultze[2]) als auch Richards[3]) bereits hingewiesen haben, erscheint durch unsere Beobachtungen bestätigt. Zu ihrer Erklärung kann man annehmen, daß das Kovolumen des Gases einen negativen Temperaturkoeffizienten bestimmter Größe besitzt, oder, falls das Kovolumen unabhängig von der Temperatur ist, daß zwischen den Heliumatomen abstoßende Kräfte wirksam sind.

9. Schluß.

Das Hauptergebnis der vorliegenden Untersuchung ist in den Gleichungen (36) enthalten, in denen die Ausdehnungs- und Spannungs-

[1]) Diese Zahlen beziehen sich auf Luft und nicht auf Stickstoff; indessen ist nach Chappuis bekannt, daß sich im Bereich von 0 bis 100° beide Gase sehr ähnlich verhalten. Dies folgt auch aus der Zustandsgleichung von Berthelot.

[2]) L. Holborn und H. Schultze, l. c.

[3]) Th. W. Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 617, 1914.

koeffizienten von Helium, Wasserstoff und Stickstoff als Funktion des Eispunktsdrucks p_0 dargestellt sind. Hiernach besitzt ein ideales Gas den Koeffizienten $\gamma = 0{,}003\,6604$, und die absolute Temperatur des Eispunktes beträgt $T_0 = 273{,}20^0$.

Der Wert von γ ist abgeleitet: a) aus 20 Beobachtungsreihen über die Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten von Helium, Wasserstoff und Stickstoff bei verschiedenen Eispunktsdrucken p_0, indem eine lineare Beziehung zwischen den Werten dieser Koeffizienten und dem Druck p_0 angenommen wurde; b) aus 8 Beobachtungsreihen der Koeffizienten bei Eispunktsdrucken von etwa 1,1 m Hg und den mit derselben gasthermometrischen Anordnung gewonnenen Isothermenneigungen $\varkappa_0$ der Gase bei 0^0.

Die besten Beobachtungen von Chappuis aus den Jahren 1887 und 1907 führen zu Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten von Wasserstoff und Stickstoff, die im Mittel nur etwas mehr als $1/_{10\,000}$ ihres Betrages größer sind als unsere Werte. Ein nicht unbeträchtlicher Unterschied besteht aber zwischen dem früher abgeleiteten Wert $\gamma = 0{,}003\,6618$ bzw. dessen Reziprokem $1/\gamma = T_0 = 273{,}09$ und den von uns ermittelten entsprechenden Größen.

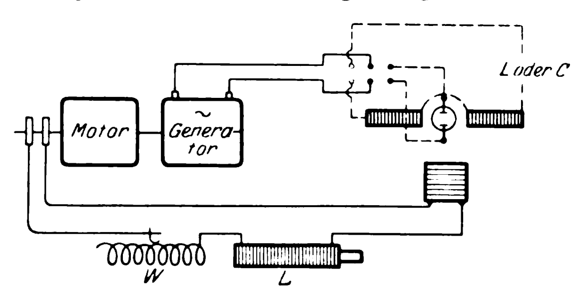
Charlottenburg, April 1921.

Wechselstromanalyse an einem Hochfrequenzgenerator.

Von **W. Kaufmann.**

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 7. Mai 1921.)

Wird ein 2-n-poliger Wechselstromgenerator durch einen 2poligen Gleichstrommotor in direkter Kopplung angetrieben, so kann man durch Anbringung zweier Schleifringe auf der Achse des Motors diesem einen Wechselstrom entnehmen, dessen Frequenz der $n$te Teil derjenigen des Generators ist. Läßt man also die $n$fache und die einfache Frequenz in zueinander senkrechten Richtungen auf den Lichtfleck einer Braunschen Röhre wirken, so erhält man eine stillstehende Lissajoussche Figur, deren mittlerer Teil schon bei $n = 6$ nur um etwa 5 Proz. von einer solchen mit der Zeit proportionaler Abszisse abweicht. Um so mehr gilt dies natürlich von etwaigen Oberschwingungen. Bei komplizierterer Kurvenform ist es, namentlich für Demonstrationszwecke günstig, durch geeignete Phasenverschiebung des Hilfsstromes den rechts- und linksläufigen Ast der Kurve zur Deckung zu bringen. Untenstehende Figur zeigt, wie dies in einfacher



Weise mittels eines Widerstandes W und einer veränderlichen Drossel L geschehen kann. Den Hochfrequenzstrom kann man nach Bedarf mittels der horizontalen Stromspulen oder mittels des vertikalen Feldes der Spannungsplatten an der Röhre wirken lassen. Die in der folgenden Abhandlung mitgeteilten Photogramme zeigen einige Kurven, die an einem Generator mit 24 Polen, also mit 400 bis 600 Perioden pro Sekunde bei 2000 bis 3000 Umläufen pro Minute erhalten sind. Da die photographischen Aufnahmen genügender Lichtstärke wegen von der Innenseite des Leuchtschirmes gemacht wurden, so sind die Kurven etwas verzerrt. Der mittlere Teil der Kurven ist mit M bezeichnet.

Die Stromform induzierter Wechselströme.

Von **W. Kaufmann.**

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1921.)

Ist $\Phi = \Phi(t)$ der magnetische Kraftfluß durch die Generatorspulen eines Wechselstromgenerators oder durch den Eisenkern eines Transformators, so ist bekanntlich die induzierte EMK in jedem Augenblicke gleich:

$$E_i = -N . d\Phi/dt \quad (N = \text{Windungszahl der Spule.}) \tag{1}$$

a) Ist der äußere Schließungskreis ein Ohmscher Widerstand, so gilt:

$$E_i = J . W \tag{2}$$

und der Strom J hat denselben zeitlichen Verlauf wie die EMK.

b) Ist der äußere Schließungskreis rein induktiv — Drosselspule — so gilt:

$$E_i = -N d\Phi/dt = L . dJ/dt \tag{3}$$

oder

$$J = -N/L . \Phi \tag{4}$$

(Die Integrationskonstante ist Null zu setzen, wenn keine Gleichstromkomponente und kein von t unabhängiger Anteil von Φ in Frage kommt.)

Der Strom ist also in jedem Augenblick proportional dem gleichzeitigen magnetischen Kraftfluß.

c) Ist der Schließungskreis rein kapazitiv, so ist:

$$J = C . dE/dt = -CN . d^2\Phi/dt^2. \tag{5}$$

In den mir zugänglichen Lehrbüchern habe ich diese einfachen Beziehungen nirgends diskutiert gefunden, vielmehr wird dort stets von sinusförmigem Stromverlauf oder von einem in sinusförmige Partialschwingungen zerlegten Strome ausgegangen und der Einfluß der verschiedenen Belastungsart auf die relative Stärke der Oberschwingungen diskutiert, wobei dann leicht der Eindruck entsteht, als könne man mittels einer genügend großen Drossel die Oberschwingungen beliebig unterdrücken. Gleichung (4) zeigt, daß man als Grenzfall stets die Kurve des magnetischen Kraftflusses erhält. Die obigen Beziehungen gelten angenähert natürlich auch noch, wenn der Schließungskreis gemischt ist, aber ein Anteil die anderen genügend überwiegt.

Die folgenden Photogramme sollen das Gesagte erläutern; über ihre Herstellung vgl. die vorangehende kurze Notiz des Verfassers. Der benutzte Generator für 500 Perioden hatte eine Nutenwicklung

mit sehr engen Spalten, die knapp $^1/_{10}$ der Nutenbreite betrugen und einen sehr engen Luftspalt zwischen Stator und Rotor.

Es war somit ein fast linearer Verlauf des Kraftflusses zu erwarten. Fig. 1, welche mit einer Schließung durch eine Drossel von etwa 0,2 Henry (bei 6 Ohm) aufgenommen ist, zeigt den erwarteten Verlauf.

Aus der Φ-Kurve folgt durch Differentiation eine E-Kurve, welche in erwarteter Form an den Spannungsplatten der Röhre erhalten wurde (Fig. 2). Endlich ergibt die Differenzierung von Fig. 2 eine

Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.



Fig. 4.

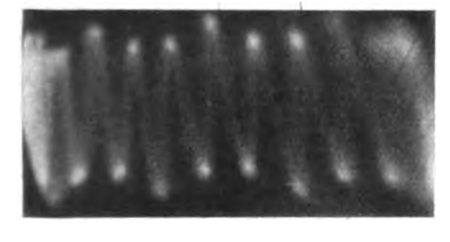
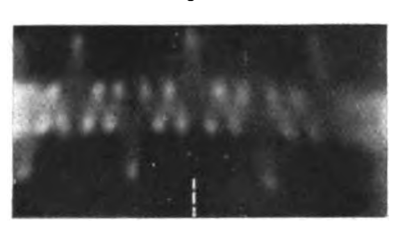


Fig. 5.



Kurve, wie sie bei Schließung durch 0,2 Mikrofarad erhalten wurde (Fig. 3).

Infolge der stets vorhandenen Streuinduktivität der Maschine, welche genau so wirkt wie eine im Außenkreise eingeschaltete Induktivität, ist eine Kurve nach Fig. 3 entsprechend Gleichung (5) nur dann rein zu erhalten, wenn die schließende Kapazität genügend klein, der Kapazitätswiderstand also groß gegen die vorhandene Induktivität ist. Die erhaltbaren Stromausschläge sind deshalb recht klein. Ver-

größert man C, oder die Tourenzahl der Maschine, so kommt man stets in die Bereiche der Resonanz zwischen C, der Streuinduktivität und der Frequenz irgend einer Oberschwingung, die dann stark hervortritt. Die folgenden Figuren 4 u. 5 zeigen solche Oberschwingungen, die an Stärke die Grundschwingung bei weitem übertreffen können.

Die Gleichung (4) zeigt einen einfachen Weg, um die Magnetisierungskurve geschlossener Eisenkerne direkt, also ohne den Umweg über die induzierte EMK aufzunehmen. Man versehe den Eisenkern mit zwei Wicklungen, die eine den Magnetisierungsstrom führende schalte man in Reihe mit der vertikalen Ablenkungsspule einer Braunschen Röhre, die andere in Reihe mit einer Drossel und der horizontalen Ablenkungsspule.

Die Schaltung soll demnächst benutzt werden zur Untersuchung der Hysteresisschleife bei hohen Frequenzen.

Königsberg i. Pr., den 2. Mai 1921.

Druckmessung mittels Glühkathodenröhren.

Von **W. Kaufmann** und **Fr. Serowy**[1]).

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1921.)

Die Messung extrem hoher Vakua, wie sie in den modernen Glühkathodenröhren zur Anwendung gelangen, geschieht jetzt wohl ausschließlich nach dem von Schottky[2]) beschriebenen Verfahren der Messung des Ionisationsstromes in der Röhre selbst. Die Zahl der im Raume zwischen Gitter und Anode durch Elektronenstoß gebildeten sekundären positiven Elektrizitätsträger bildet ein Maß für die Zahl der Zusammenstöße der Glühelektronen mit den Gasmolekeln und damit für die Zahl der Molekeln selbst; dabei wird meist eine von Möller[3]) angegebene empirische Formel

$$p = k \,.\, J_g / J_a d \qquad (1)$$

benutzt, in welcher J_g und J_a den Gitter- bzw. den Anodenstrom, d den Abstand zwischen Gitter und Anode und k eine empirische Konstante bedeuten, welch letztere jedoch noch Funktion von Gitter- und Anodenspannung ist.

Die vorliegende Untersuchung hatte das Ziel, die Abhängigkeit der Größe k von den Spannungen empirisch und theoretisch zu ermitteln. Dabei wurden die Untersuchungen Lenards[4]) und seiner Schüler Kossel[5]) und Mayer[6]) über „sekundäre Kathodenstrahlen" zugrunde gelegt.

Die gute Übereinstimmung unserer Resultate mit jenen spricht für die Exaktheit der beiderseitigen Messungen. Leider ist die Genauigkeit der Vergleichung dadurch etwas begrenzt, daß Mayer seine Resultate nur in Gestalt von Kurven recht kleinen Maßstabes, nicht aber von Tabellen wiedergibt, und auch in der von Herrn Lenard mitgeteilten Tabelle IV seines oben zitierten Buches für den hier interessierenden Spannungsbereich nur drei Werte angegeben sind. In Fig. 1 sind die Mayerschen Kurven für H_2 und für N_2 wiedergegeben. Die Kurve für Luft stimmt ziemlich mit derjenigen für N_2 überein.

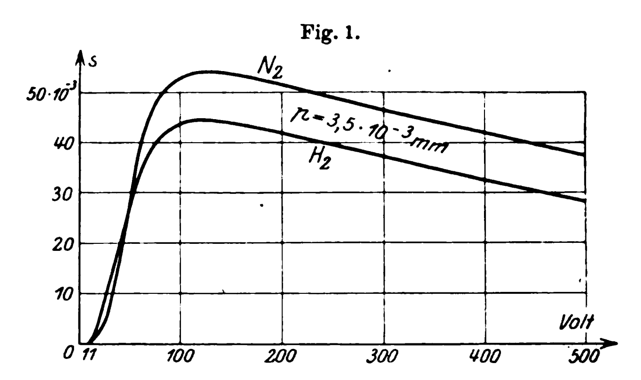
---

[1]) Unter Benutzung der Königsberger Dissertation (1920) von Fr. Serowy.
[2]) Arch. f. Elektrot. 8, 1, 1919.
[3]) Ebenda S. 48.
[4]) Ann. d. Phys. 8, 149, 1902; **12**, 449, 1903; **15**, 485, 1904; **40**, 393, 1913; **41**, 53, 1913. „Quantitatives über Kathodenstrahlen". Heidelberg 1918.
[5]) Ebenda **37**, 393, 1912.
[6]) Ebenda **45**, 1, 1914.

Wir betrachten eine Verstärkerröhre üblicher Bauart mit konzentrischen Elektroden. Glühdrahtradius r_0, Gitterradius r_1, Anodenradius r_2, Potentiale der Kathode (Glühdraht) P_k, des Gitters P_g, der Anode P_a.

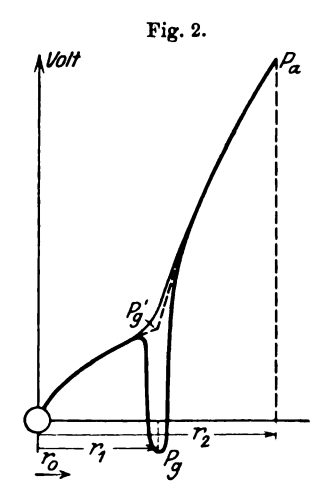
Für die Berechnung der Spannungsverteilung in der Röhre kann das Gitter für nicht zu nahe an ihm selbst gelegene Punkte durch

Fig. 1.



eine ideale geladene Fläche vom fingierten Potential P'_g ersetzt werden. In Fig. 2 stellt die stark ausgezogene Linie die wirkliche Potentialverteilung längs einer durch einen Gitterdraht hindurchgehenden Kraftlinie dar. Die schwach ausgezogene Kurve gibt die Verteilung längs einer den Zwischenraum durchsetzenden Kraftlinie und die punktierte Kurve die fingierte Verteilung. Die von den Elektronen und Ionen herrührenden Raumladungen werden vernachlässigt; die Raumladung der Elektronen kommt nur in der Nähe des Glühdrahtes in Frage und wirkt wie eine Verdickung desselben, welche wenig Einfluß auf die Endformeln hat [s. unten Gl. (5) und (5 a)], die Raumladung der positiven Ionen kann nur in unmittelbarer Nähe der Gitterdrähte merklich von Null verschieden sein und ist bei den geringen Dichten, die bei unseren Untersuchungen in Frage kommen, gänzlich zu vernachlässigen. Setzt man zur Abkürzung:

Fig. 2.



$$a = 1/\lg (r_1/r_0) \quad b = 1/\lg (r_2/r_1) \tag{2}$$

wobei also:

$$a \leqq b, \tag{3}$$

und ist D der aus der Theorie der Verstärkerröhren bekannte „Durchgriff", so wird[1]) das Potential für einen beliebigen Radius $r > r_1$

$$P = P'_g + (P_a - P'_g) \cdot b \cdot \lg (r/r_1), \tag{4}$$

wobei:

$$P'_g = \frac{b \cdot (P_g + D P_a)}{D(a+b)+b} \tag{5}$$

oder wegen (3) angenähert:

$$P'_g = \frac{P_g + D P_a}{D+1}. \tag{5a}$$

Ferner folgt durch Differentiation von (4):

$$d r = \frac{d P \cdot r}{b(P_a - P'_g)}. \tag{6}$$

Die Geschwindigkeit der Elektronen ist unter Vernachlässigung der nur Bruchteile eines Volt betragenden Eigengeschwindigkeiten beim Austritt[2]) aus dem Glühdraht lediglich von P abhängig; die pro cm Weglänge durch Abspaltung von Elektronen gebildete Zahl s von positiven Elektrizitätsträgern ist außer von P auch noch vom Gasdruck abhängig, und zwar muß sie diesem proportional sein, also:

$$s = p \cdot f(P) = p \cdot s_1. \tag{7}$$

Die Kurven in Fig. 1 stellen s für einen Gasdruck von $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg dar. Ist nun, wie in Fig. 2 dargestellt, das Gitterpotential $P_g < 0$, während das Anodenpotential $P_a > 0$ ist, so können weder die vom Glühdraht ausgegangenen Primärelektronen, noch auch die diesseits wie jenseits des Gitters erzeugten Sekundärelektronen an das Gitter gelangen. Ein vom Gitter abfließender Strom J_g kann nur von positiven Trägern herrühren, die im Raume zwischen Gitter und Anode erzeugt und zum Gitter gewandert sind. Der zur Anode fließende Strom J_a setzt sich zusammen aus dem Primärelektronenstrome J_e und dem an Stärke J_g gleichen Strome der Sekundärelektronen. Es ist also $J_g/(J_a - J_g)$ oder wegen der Kleinheit von J_g/J_a mit genügender Genauigkeit J_g/J_a ein Maß der erzeugten Sekundärelektronen[3]). Und zwar ist:

$$J_g/J_a = p \cdot \int_{r_1}^{r_2} s_1 \, d r \tag{8}$$

oder wegen (6) und (7):

$$J_g/J_a = \frac{p}{b(P_a - P'_g)} \cdot \int_{r_1}^{r_2} r \cdot f(P) \cdot d P. \tag{9}$$

---

[1]) Wegen der rechnerischen Einzelheiten sei auf die Dissertation verwiesen.

[2]) Mayer, Ann. d. Phys. **64**, 451, 1921.

[3]) Bei den hier vorliegenden sehr niedrigen Drucken und J_g/J_a etwa 10^{-5} kommen weder Tertiärelektronen, noch auch mehrfache Stöße der Primärelektronen in Frage.

Wenn die Potentiale P_a und P'_g bekannt sind, so läßt sich nach (4) für jedes P das zugehörige r ermitteln und mit der zugehörigen Ordinate der Mayerschen Kurve, d. h. mit $3{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot f(P)$, multiplizieren. Die so entstandene neue Kurve ist dann graphisch zwischen r_1 und r_2 bzw. zwischen den beiden zugehörigen Potentialwerten zu integrieren. Für jedes einzelne P_a ist ein solches Integral auszuwerten. Trägt man dann die mit dem Faktor $1/b(P_a - P'_g)$ multiplizierten Integrale als Funktion von P_a auf, so erhält man die Kurven Fig. 3, welche die theoretische Abhängigkeit zwischen J_g/J_a und P_a bei einem Drucke von $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm für Stickstoff und Wasserstoff darstellen.

Die Konstanten der benutzten Röhren waren:

$$r_0 = 0{,}025\,\text{mm}, \quad r_1 = 2{,}13\,\text{mm}, \quad r_2 = 4{,}17\,\text{mm}.$$
$$D = 0{,}081, \quad a = 0{,}225 \quad b = 1{,}490.$$

P_g wurde konstant auf $-2{,}3$ Volt gehalten. Der Glühdraht war am negativen Ende geerdet, während das andere $+4$ Volt hatte, so daß im Mittel $P_g = -4{,}3$ Volt betrug. Für die variablen P_a wurde ebenfalls die Differenz gegen die Mitte des Glühdrahtes in Rechnung gebracht[1]).

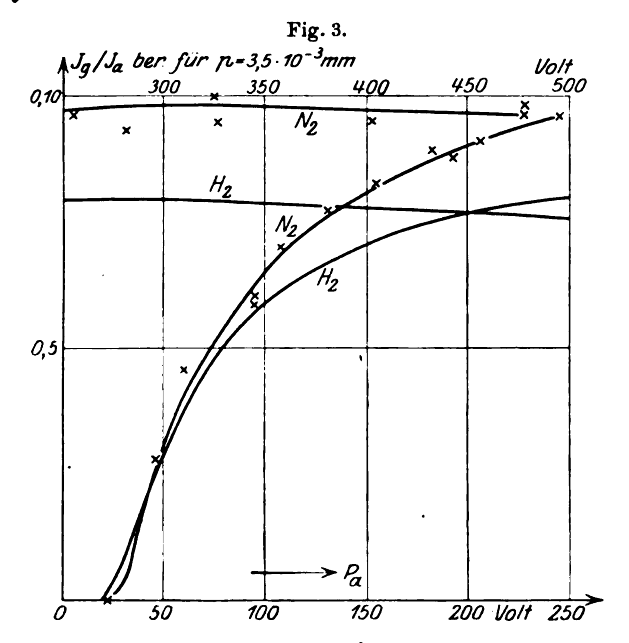
Zur Messung von J_g, das maximal etwa 10^{-7} Amp. betrug, diente ein Spulengalvanometer von Hartmann & Braun, J_a wurde mit dem gleichen Galvanometer unter Benutzung eines passenden Nebenschlusses gemessen. Um die während der Messung durch Gasabgabe von der Glühkathode und bei höheren Spannungen auch von der Anode eintretenden Änderungen des Gasdruckes möglichst klein zu halten bzw. zu eliminieren, wurden alle Meßreihen mit aufsteigendem und mit absteigendem P_a ausgeführt und aus beiden das Mittel genommen. Um die im ganzen sechs Meßreihen, die an zwei Röhren (Telefunken, Type EVE 117) ausgeführt wurden, miteinander und der theoretischen Kurve vergleichen zu können, sind die gemessenen J_g/J_a-Werte, die im Maximum etwa 10^{-4} betrugen, derart mit einem passenden Faktor multipliziert worden, daß für $P_a = 250$ Volt Übereinstimmung mit dem für Stickstoff berechneten Werte besteht. Die für die einzelnen Spannungsstufen so erhaltenen, übrigens nur um wenige Prozente untereinander abweichenden Werte wurden dann zu Mitteln vereinigt und sind als Kreuze in Fig. 3 eingetragen. Wie man sieht, schließen sich die Beobachtungswerte der theoretischen Kurve für Stickstoff ganz gut an, während für Wasserstoff eine ähnliche Übereinstimmung nicht zu erzielen ist. Man kann also schließen, daß die

[1]) Diese Mittelung hat nur in der Nähe von $P_a = 0$, also für den ersten Einsatz von J_g eine merkliche Abweichung vom wirklichen Verlaufe zur Folge.



Gasreste im wesentlichen aus Stickstoff bestehen (Sauerstoff kommt wegen der hohen Oxydabilität des glühenden Wolframs nicht in Betracht). Dem absoluten Betrage nach ergeben sich für die einzelnen Reihen Drucke von 0,5 bis $3 \cdot 10^{-6}$ mm, was mit den Angaben der Fabrik einigermaßen übereinstimmt. Die Empfindlichkeit des Galvanometers hätte noch die Messung etwa 100 mal kleinerer Drucke, also 10^{-8} mm gestattet. Versuche an der Luftpumpe waren vorbereitet, mußten jedoch aus äußeren Gründen unterbleiben. Wie aus den

Fig. 3.



Kurven hervorgeht, beginnt der Gitterstrom ziemlich scharf bei etwa 25 Volt. Für diese Spannung ist gegenüber dem geerdeten Ende des Glühdrahtes gerade $P'_g = 0$. Erst für höhere Spannungen können also Elektronen das Gitter durchsetzen und auf dem Wege zur Anode die Ionisierungsgrenzgeschwindigkeit von etwa 11 Volt erlangen.

Zusammenfassung: Es wurde gezeigt, daß eine Verstärkerröhre nicht bloß, wie in der Technik bereits gebräuchlich, zu relativen, sondern unter Berücksichtigung der Mayerschen Kurven auch zu absoluten Druckmessungen für sehr niedrige Drucke gebraucht werden kann.

Die benutzten Röhren wurden aus Mitteln des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik beschafft, dem auch an dieser Stelle dafür gedankt sei.

Königsberg i. Pr., den 2. Mai 1921.

Kationenvolumina im Permutit.

Von **Günther-Schulze.**

(Mitteilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 11. Mai 1921.)

Die neueren Forschungen über Atomstruktur und den Aufbau der Kristalle haben die Aufmerksamkeit auf die Ionenvolumina der Elemente gelenkt, so daß in den letzten Jahren eine ganze Anzahl Veröffentlichungen erschienen sind, die sich fast ausschließlich mit dem Volumen der Alkalikationen befassen und deren Ergebnisse in einer Arbeit des Herrn Lorenz[1]) zusammengestellt sind.

Im folgenden wird ein weiterer Beitrag zu diesem Problem geliefert, der außer den Alkalikationen noch eine Reihe anderer heranzieht.

Als Material zur Ermittelung der Ionenvolumina diente der Permutit. Dieser ist ein fabrikmäßig hergestellter, künstlicher Zeolith von der Zusammensetzung Me_2O, Al_2O_3; $3\,SiO_2 \,.\, 5\,H_2O$, dem man folgende Konstitutionsformel zuschreibt:

```
      /O—H
  Si </O—H
      \O\
      /O >Al—O—Me\
  Si </O/          \
      \O\           >3 H2O,
      /O >Al—O—Me/
  Si </O/
      \O—H
       \O—H
```

wobei Me ein beliebiges einwertiges oder die äquivalente Menge eines mehrwertigen Metalles ist. Seiner Beschaffenheit nach steht der Permutit den Gläsern nahe. Seine Herstellung wird so geleitet, daß eine stark poröse, splittrige Substanz entsteht, deren einzelne Körner einige Kubikmillimeter Inhalt haben.

Dieser feste Körper ist nun elektrolytisch in die Kationen Me und die Anionen $[O\,Al_2O_3(SiO_2)_3(H_2O)_5]$ dissoziiert. Die Kationen Me besitzen schon bei Zimmertemperatur eine recht beträchtliche Beweglichkeit, während die Anionen ein starres Gerüst bilden. Kaliumpermutit besitzt beispielsweise bei 20° C das spezifische Leitvermögen $84{,}5 \,.\, 10^{-5}\,\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Eine Folge dieser Kationenbeweglichkeit ist, daß der Permutit, wenn er mit einer wässerigen Lösung fremder Kationen in Berührung gebracht wird, seine Kationen so lange gegen die fremden Kationen

---

[1]) ZS. f. Phys. 2, 175, 1920.

austauscht, bis ein bestimmtes reversibles, nur von der Art und den beiderseitigen Konzentrationsverhältnissen der beteiligten Kationen abhängiges Gleichgewicht erreicht ist.

Sorgt man für Entfernung der aus dem Permutit ausgetretenen Kationen durch dauernde Erneuerung der Lösung, so kann man in vielen Fällen die ursprünglich im Permutit vorhandenen Kationen vollständig durch die neuen Kationen ersetzen. Beispielsweise kann man durch Behandeln von Kaliumpermutit mit irgend einer Ammonsalzlösung im Permutit jedes beliebige Mischungsverhältnis $K:NH_4$ bis zu reinem Ammonpermutit herstellen.

In anderen Fällen ist dieses nicht möglich. Es ist nämlich die Gleichgewichtskonstante

$$K_{1,2} = \left(\frac{Me_1}{Me_2}\right)_{Lösung} : \left(\frac{Me_1}{Me_2}\right)_{Permutit}$$

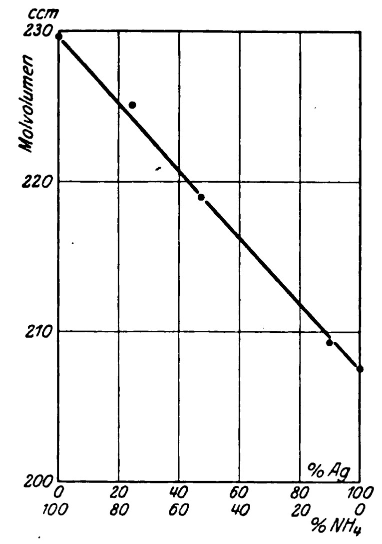
weder gleich 1 noch konstant, sondern in verwickelter, theoretisch noch völlig ungeklärter Weise von dem Basenverhältnis $\left(\frac{Me_1}{Me_2}\right)_{Permutit}$ abhängig, und zwar stets so, daß Me_1 um so gieriger vom Permutit aufgenommen wird, je weniger davon im Permutit ist. Es wächst also immer $K_{1,2}$ mit zunehmendem Gehalt von Me_1 im Permutit an. Hält sich dieser Anstieg in mäßigen Grenzen, so gelingt der praktisch vollständige Ersatz von Me_2 durch Me_1. Ist jedoch der Anstieg von $K_{1,2}$ groß, so gelingt es praktisch nicht, über eine bestimmte Konzentration von Me_2 im Permutit hinauszukommen, weil jetzt beim Übergießen des Permutits mit neuer reiner Me_1-Salzlösung schon die geringsten aus dem Permutit austretenden Me_2-Mengen zum Gleichgewicht führen. Während man beispielweise aus Kaliumpermutit leicht reinen Kupfer- oder Silber- oder Bleipermutit herstellen kann, gelingt es nicht, Calciumpermutit mit mehr als 85 Proz. Calciumaustausch herzustellen, und beim Magnesiumaustausch kommt man nicht einmal auf 40 Proz.

Ebenso wie nun beispielsweise jedes Alkalihalogensalz sein bestimmtes aus dem Volumen seiner Alkalikationen und Halogenanionen sich zusammensetzendes Molvolumen hat, kommt auch jeder Permutitart ein bestimmtes, aus dem Me-Kation und dem konstanten Permutitanion sich ergebendes Molvolumen zu. Während aber die Molvolumina der Halogensalze gewissermaßen singuläre Punkte sind, kann man beim Permutit durch sukzessiven Ersatz des Metalles Me_1 durch das Metall Me_2 vollständig kontinuierlich vom Molvolumen des Me_1-Permutits zu dem des Me_2-Permutits gelangen, ohne durch irgendwelche Änderungen der Kristallstruktur oder sonstige Umlagerungen

gestört zu werden. Denn Permutit ist kristallographisch gesprochen ein amorphes Gel.

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich bereits auf diese Verhältnisse hingewiesen und dabei gezeigt, daß die Änderung des Molvolumens bei diesem Austausch der ausgetauschten Kationenmenge proportional ist. Die folgende Figur zeigt die Änderung des Molvolumens beim Austausch NH_4—Ag.

Dieser Umstand, daß die Änderung des Molvolumens der ausgetauschten Kationenmenge proportional ist, bietet für die Messung zwei wesentliche Vorteile. Erstens nämlich erleichtert die Aufnahme mehrerer zu einer Geraden gehörenden Punkte das Auffinden etwaiger Unstimmigkeiten und Analysenfehler sehr, und zweitens läßt sich hiernach das Molvolumen durch Extrapolation auch für solche Permutite ermitteln, die, wie der oben erwähnte Magnesiumpermutit, nicht rein herstellbar sind. Nun ist eine Extrapolation stets ein mißliches Verfahren. Hier aber bietet sich eine einfache Kontrolle: Geht man von verschiedenen Permutiten, z. B. Kaliumpermutit, Molvol 230,6, und Natriumpermutit, Molvol 213,5, aus und führt in beide das gleich neue Kation ein, so erhält man zwei verschiedene Geraden, die sich bei 100 Proz. des neuen Kations (s. Figur) schneiden müssen.



Es wurden deshalb als Ausgangsmaterial reiner Natriumpermutit, Kaliumpermutit und Ammoniumpermutit durch wochenlanges Behandeln des Fabrikpermutits mit täglich erneuerten reinen Lösungen von Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz hergestellt.

Von ihnen ausgehend, wurden die Geraden gemäß der Figur für eine Anzahl Basen ermittelt. Das Verfahren der Molvolumenbestimmung sei am Beispiel des Ammoniumsilberaustausches erläutert.

1. Etwa 20 g lufttrockener Ammoniumpermutit wurde in einem geeichten 100-ccm-Meßkolben gewogen zu 20,086 g.

2. Der Kristallwassergehalt des lufttrockenen Ammonpermutits wurde zu 4,366 Mol H_2O bestimmt.

---

[1]) ZS. f. Elektrochem. **26**, 472, 1920.

3. Das Gewicht des Ammoniumpermutits wurde auf 5 Mol H_2O umgerechnet zu 20,639 g, weil Ammonpermutit im Wasser 5 Mol H_2O enthält.

4. Der Ammonpermutit wurde im Meßkolben mit einer gegebenen Menge Silbernitratlösung bekannten Silbergehaltes versetzt und häufig geschüttelt. Tags darauf wurde durch AgCl-Analyse der Lösung festgestellt, wieviel Silber in den Permutit gewandert war. Es ergab sich, daß der Permutit 24,1 Proz. seines Ammons gegen Silber ausgetauscht hatte.

5. Die Gewichtszunahme des Permutits infolge dieses Austausches NH_4 — Ag wurde berechnet; das neue Permutitgewicht ergab sich zu 22,739 g.

6. Der Permutit wurde im Meßkolben mit destilliertem Wasser gründlich gewässert. Dann wurde destilliertes Wasser eingefüllt, bei 18° C genau auf die Eichmarke eingestellt, und der Kolben mit Inhalt gewogen (156,879 g).

7. Aus diesem Gewicht, dem Gewicht des Permutits und des leeren Meßkolbens ergab sich das Gewicht des Wassers und daraus nach Anbringen der erforderlichen Korrekturen das Volumen des Permutits bei 18° C zu 10,903 ccm.

8. Aus dem Gewichte des Permutits (22,739 g) und dem Volumen (10,903 ccm) ergab sich seine Dichte zu 2,0857.

9. Das Molgewicht des Permutits mit 24,1 Proz. Ag, 75,9 Proz. NH_4, 5 H_2O errechnete sich zu 468,58 g.

10. Daraus ergab sich das Molvolumen zu 225,19 bei 18° C.

Auf diese Weise wurden die Molvolumina für verschiedene Konzentrationen der ausgetauschten Kationen im Permutit und aus diesen gemäß Fig. 1 die Molvolumina der reinen Permutite ermittelt, soweit diese nicht unmittelbar herstellbar waren.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tab. 1 zusammengestellt:

Tabelle 1. Molvolumina der Permutite nachstehender Basen bei 18° C in Kubikzentimeter.

Base	Molvolumen	Base	Molvolumen	Base	Molvolumen
Li	200,3	Mg	185,5	Tl	238,7
Na	213,5	Ca	190,1	Pb	207,5
K	230,6	Sr	193,7	Cr	179,5
NH_4 . . .	229,7	Ba	200,9	UO_2 . . .	205,9
Rb	249,1	Zn	182,7	Mn . . .	186,3
Cu	184,7	Cd	202,9	Co	185,9
Ag	207,6	Al	181,8	Ni	182,0

Aus der Tabelle 1 lassen sich unmittelbar nur die Änderungen der Molvolumina beim Ändern der Kationen ersehen. Um den gesamten von den einzelnen Kationen eingenommenen Raum zu ermitteln, muß der vom Anion eingenommene Raum gefunden und vom Molvolumen abgezogen werden.

Der einfachste Weg hierzu schien die Herstellung von H_2-Permutit zu sein, da das Volumen des H-Ions so gering ist, daß ein bei willkürlicher Annahme seiner Größe gemachter Fehler nicht wesentlich ins Gewicht fällt. Wenn Permutit auch in starken Säuren sich löst, so gelingt doch in schwachen Säuren wie Essigsäure der Austausch der Alkalikationen des Permutits gegen Wasserstoffionen in weitem Umfange, ohne daß sich größere Mengen Permutit lösen. Bei der Durchführung der Messungen zeigte sich jedoch leider, daß die vorhandene geringe Löslichkeit doch schon zu große Störungen hervorrief. Auch das Verfahren, Ammonpermutit durch schwaches Glühen in H_2-Permutit zu überführen, gab Störungen.

Deshalb wurde auf Grund folgender Überlegungen ein anderer Weg beschritten:

1. Bei fast allen Metallen (vor allem denen nicht zu großen Atomgewichtes) ist das Ionenvolumen geringer als das Atomvolumen.

2. Der Unterschied zwischen beiden ist absolut genommen um so kleiner, je kleiner beide Volumina sind.

3. Bei kleinem Atomvolumen reicht die Genauigkeit der beschriebenen Methode doch kaum zur Ermittelung des Unterschiedes zwischen Atomvolumen und Kationenvolumen aus.

4. Also wird auf die Feststellung des Kationenvolumens bei den Metallen mit kleinem Atomvolumen verzichtet und die Metalle statt dessen zur Ermittelung des Anionenvolumens des Permutits benutzt, indem bei ihnen statt des unbekannten Kationenvolumens mit geringem absoluten Fehler das Atomvolumen abgezogen wird.

Das ist in der folgenden Tabelle 2 unter Berücksichtigung der verschiedenen Wertigkeit der Kationen ausgeführt.

Die Tabelle zeigt, daß die so erhaltenen Anionenvolumina gut übereinstimmen. Die mittlere Abweichung vom Mittel beträgt nur 1,1 Proz. Da die Kationenvolumina kleiner sind als die Atomvolumina, ist in Tabelle 2 zu viel abgezogen, das Anionenvolumen also zu klein geraten. Deshalb soll für das folgende statt 176,2 der abgerundete Wert 177 benutzt werden.

Durch Abziehen dieses Wertes von den Werten der Tabelle 1 ergibt sich das Kationenvolumen, wenn man die Wertigkeit der Kationen berücksichtigt, die erhaltene Differenz also bei einwertigen

Tabelle 2.

Kation	Molvolumen des Permutits ccm	Atomvolumen des Kations ccm	Anionenvolumen des Permutits ccm	Abweichung vom Mittel Proz.
Cr	179,5	7,77	174,3	— 1,1
Al	181,8	10,00	175,1	— 0,6
Cu	184,7	7,12	177,6	+ 0,8
Zn	182,7	9,21	173,5	— 1,5
Mn	186,3	7,43	178,8	+ 1,5
Co	185,9	6,86	179,0	+ 1,6
Ni	182,0	6,67	175,0	— 0,7
Mittel	—	—	176,2	1,1

Kationen durch 2, bei zweiwertigen durch 1, bei dreiwertigen durch $^2/_3$ dividiert.

Ferner wurde, wie üblich, der „Atomradius" r_a aus

$$A = \frac{4}{3}\pi r_a^3 . N_0$$

und ebenso der Ionenradius r_i aus

$$J = \frac{4}{3}\pi r_i^3 . N_0$$

berechnet, wo A das Atomvolumen, J das Ionenvolumen, N_0 die Zahl der Atome oder Ionen im Mol ist.

Die Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3.

Kation	Kationenvolumen ccm	Atomradius cm	Kationenradius cm
Li	11,7	$1{,}72 . 10^{-8}$	$1{,}63 . 10^{-8}$
Na	18,3	2,10	1,89
K	26,8	2,62	2,15
NH_2	26,4	2,62 [1]	2,14
Rb	36,1	2,81	2,37
Ag	15,3	1,58	1,78
Mg	8,5	1,73	1,46
Ca	13,1	2,16	1,69
Sr	16,7	2,37	1,83
Ba	23,9	2,41	2,07
Cd	25,9	1,74	2,12
Tl	30,9	1,89	2,25
Pb	30,5	1,92	2,24
UO_2	28,9	2,38 [2]	2,20

Die Tabelle 3 zeigt, daß in der Regel der Ionenradius kleiner ist als der Atomradius, wie zu erwarten ist, daß aber bei Ag, Cd, Tl,

[1]) Molvol NH_4 addiert aus $H^+ = 6{,}33$ und $N^{+++} = 20{,}4$.
[2]) Molvol UO_2 addiert aus $U = 12{,}7$ und $O = 11{,}3$.

Pb das Umgekehrte der Fall ist. Diese vier sich abnorm verhaltenden Metalle gehören sämtlich zu den Elementen mit höherem Atomgewicht.

Anderweitig ist von ihnen bisher nur das Thallium durch M. Born[1]) untersucht, und es ist bemerkenswert, daß dieser, der das Volumen der Ionen aus ihrer Hydratationswärme ermittelt, bei Thallium ebenfalls einen größeren Radius für das Ion als für das Atom findet, nämlich $2{,}00 \cdot 10^{-8}$ cm.

Endlich dürfte von Interesse sein, die oben gefundenen Werte den von Lorenz zusammengestellten und ergänzten Werten anzufügen. Dieses ist in Tabelle 4 geschehen.

Tabelle 4.

	R_ω	R_B	R_G	R_R	R_D	$R_{\psi(0,25)}$	R'_ω	R_{Per}
Li	1,49	0,45	0,88	0,87	1,64	1,09	1,04	1,63
Na	1,59	0,51	1,15	0,97	1,69	1,33	1,14	1,89
K	2,00	0,69	1,47	1,20	2,10	1,66	1,55	2,15
Rb	2,24	0,77	1,61	1,31	2,31	1,78	1,79	2,37

R_ω Ionenradien nach Born aus der Hydratationswärme.
R_B „ „ „ „ „ Ionenbeweglichkeit.
R_G „ „ Landé aus den Raumgitterkonstanten.
R_R „ „ Heydweiller aus der Ionenrefraktion.
R_D „ aus der Diffusion der Alkalimetalle im Quecksilber.
$R_{\psi(0,25)}$ „ nach Lorenz aus der kleinsten Raumerfüllung.
R'_ω „ „ „ verbesserte R_ω-Radien.
R_{Per} „ aus den Permutitversuchen.

Tabelle 4 zeigt eine weitgehende Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den von Lorenz unter R_D angegebenen Werten für Li, K, Rb, während bei Na ein größerer Unterschied vorhanden ist.

Zusammenstellung.

1. Die Molvolumina einer Anzahl reiner Permutite mit verschiedenen Basen werden ermittelt.

2. Es wird gezeigt, wie sich daraus der von den Kationen im Permutit beanspruchte Raum, das „Kationenvolumen" finden läßt.

3. Bei den meisten untersuchten Kationen ist das so ermittelte Kationenvolumen kleiner als das Atomvolumen, nur bei den vier Elementen höheren Atomgewichtes Ag, Cd, Pb, Tl ist das Umgekehrte der Fall.

4. Bei Li, K, Rb stimmen die gefundenen Ionenradien sehr nahe mit den von Lorenz aus Diffusionsversuchen im Quecksilber abgeleiteten Werten überein.

[1]) ZS. f. Phys. 1, 45, 1920.

Über die Intensitäts-dissymmetrie beim Starkeffekt der Balmerlinien.

Von A. Rubinowicz.

(Eingegangen am 1. April 1921.)

Stark[1]) und Lunelund[2]) haben gezeigt, daß bezüglich der Intensität der einzelnen Feinstrukturkomponenten, in die eine Balmerlinie durch den Starkeffekt zerfällt, im allgemeinen eine von den Anregungsbedingungen abhängige Dissymmetrie auftritt, in dem Sinne, daß von der ursprünglichen unaufgespaltenen Linie gleich weit entfernte Linien verschiedene Intensität besitzen; und zwar ist bei einem aufspaltenden Felde, dessen Richtung mit der Bewegungsrichtung der Kanalstrahlen übereinstimmt, die langwellige Komponente intensiver als die entsprechende kurzwellige; bei Umkehrung des Feldes kehrt sich auch der Effekt um.

Die von Epstein[3]) und Schwarzschild[4]) auf Grund der Bohr-Sommerfeldschen Ideen entwickelte Theorie gibt uns nun einen genauen Aufschluß über die Lage der bei Aufspaltung der Balmerlinien auftretenden Komponenten, und mit Hilfe des Bohrschen Korrespondenzprinzips[5]) können wir auch das, ganz abgesehen von der erwähnten Dissymmetrie auftretende, scheinbar unregelmäßige Variieren der Intensität von einer zur anderen Feinstrukturkomponente erklären. Ein Versuch, auch diese Dissymmetrie im Kreise der Bohrschen Anschauungen vom Standpunkte der Epstein-Schwarzschildschen Theorie des Starkeffektes zu deuten, liegt jedoch nicht vor[6]); und doch wäre er um so erwünschter, als Stark[7]) gerade die Erklärbarkeit dieses Effektes als einen Prüfstein der Bohrschen Theorie ansieht

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **43**, 965, 991, 1914; vgl. ferner H. Wilsar, Gött. Nachr., math.-phys. Kl., **1914**, S. 85.

2) H. Lunelund, Ann. d. Phys. **45**, 517, 1914.

3) P. S. Epstein, ebenda **50**, 489, 1916.

4) K. Schwarzschild, Berl. Ber. 1916, S. 548.

5) N. Bohr, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, naturvidensk. og mathem. Afd., 8. Raekke, IV, 1, S. 1, 1918; vgl. ferner H. A. Kramers, ebenda 8. Raekke, III, 3, S. 287, 1919.

6) Vgl. jedoch N. Bohr (Phil. Mag. **30**, 394, 1915), wo Bohr auf Grund seiner noch unvollständigen Theorie des Starkeffektes sich die Intensitätsdissymmetrie — wie auch wir im folgenden — durch ein Überwiegen der von der Flugrichtung der Kanalstrahlenteilchen weggewendeten stationären Bahnen entstanden denkt.

7) J. Stark, Änderungen der Struktur und des Spektrums chemischer Atome, Nobelvortrag 1920, Leipzig 1920 und Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **17**, 161, 1920.

und meint, daß sie möglicherweise im Widerspruch mit dieser Theorie stehen könnte. Der Nachweis, daß dies nicht der Fall ist, bildet den Hauptzweck der vorliegenden Note; er gelingt ganz einfach auf Grund der Darstellung, die Bohr[1]) der Theorie des Starkeffektes gegeben hat. Zu diesem Zwecke müssen wir uns nur die Lage der stationären Bahnen beim Starkeffekt vergegenwärtigen. Nach Bohr kann man diese Bahnen mit Hilfe der Störungsrechnung bestimmen, sich also vorstellen, daß das Elektron auch beim Starkeffekt in einer oskulierenden Keplerellipse sich bewegt, die allmählich ihre Gestalt und ihre Lage im Raume ändert; in erster Näherung genügt es dabei allein, die säkulären Störungen der Elektronenbahnen zu betrachten. Sieht man von den Gliedern, die dem Quadrate der Stärke des äußeren elektrischen Feldes proportional sind, ab, dann sind diese säkulären Änderungen so, daß der „elektrische Schwerpunkt" der Elektronenbahn (der zeitliche Mittelwert der Lagen des Elektrons in der oskulierenden Keplerellipse) stets in einer fixen Ebene verbleibt, die senkrecht auf der Richtung des äußeren elektrischen Feldes steht. Um die Lage der Ebene, in der sich der „elektrische Schwerpunkt" bewegt, festzulegen, denken wir uns ein cartesisches Koordinatensystem x, y, z mit dem Kern als Ursprung gegeben und nehmen an, daß die Richtung des elektrischen Feldes mit der positiven z-Achse zusammenfalle. Bei der Quantelung ist dann ein System von parabolischen Koordinaten ζ, η, φ zu verwenden, das durch

$$x + i y = \xi \eta . e^{i\varphi}, \quad z = \frac{\xi^2 - \eta^2}{2}$$

bestimmt wird. Werden die den Koordinaten ξ, η, φ entsprechenden Quantenzahlen mit n_1, n_2, n_3 bezeichnet, so wird die Lage der Ebene $z = \delta =$ const, in der sich der „elektrische Schwerpunkt" bewegt, durch

$$\delta = \frac{3 h^2}{8 \pi^2 N e^2 m_0} n \mathfrak{n} \tag{1}$$

gegeben, wo $n = n_1 + n_2 + n_3$ und $\mathfrak{n} = n_1 - n_2$ gesetzt ist. Hier bedeutet e und m_0 die Ladung und Masse des Elektrons, Ne die Ladung des Kernes und h die Plancksche Konstante. Die dieser Quantenbahn entsprechende Energie $E_{n,\mathfrak{n}}$ ist, wenn mit K die Rydbergsche Zahl und mit F die Stärke des äußeren elektrischen Feldes bezeichnet wird:

$$E_{n,\mathfrak{n}} = -\frac{K h}{n^2} + \frac{3 h^2 F}{8 \pi^2 N e m_0} n \mathfrak{n}. \tag{2}$$

---

[1]) N. Bohr, a. a. O., S. 69; H. A. Kramers, a. a. O., S. 308.

Jetzt ersieht man aus (1), daß sich mit Ausnahme der Bahnen $\mathfrak{n} = 0$, für die der „elektrische Schwerpunkt“ in der durch den Kern gehenden, auf der elektrischen Feldstärke senkrecht stehenden Ebene liegt, und die nach (2) die gleiche Energie besitzen wie die entsprechende Elektronenbahn ohne Feld, alle stationären Bahnen beim Starkeffekt, je nachdem $\mathfrak{n} > 0$ oder $\mathfrak{n} < 0$ ist, in zwei Klassen einteilen lassen: in solche, deren elektrischer Schwerpunkt in der Richtung des äußeren elektrischen Feldes liegt ($\mathfrak{n} > 0$), und in solche, bei denen er in entgegengesetzter Richtung gelegen ist ($\mathfrak{n} < 0$). Da der elektrische Schwerpunkt einer Keplerellipse offenbar auf der großen Achse, und zwar vom Attraktionszentrum weg gegen den zweiten Brennpunkt der Ellipse hin gelegen ist, so ist unmittelbar einleuchtend, daß im Falle $\mathfrak{n} > 0$ die Bahn mehr in der Richtung des äußeren elektrischen Feldes und im Falle $\mathfrak{n} < 0$ mehr in der entgegengesetzten Richtung sich erstreckt.

Wird nun ein Elektronenübergang betrachtet aus der durch die Quantenzahlen n_1, n_2, n_3 festgelegten Anfangsbahn in die Endbahn m_1, m_2, m_3, so sieht man sofort, daß beim Starkeffekt einer Balmerlinie alle Feinstrukturkomponenten, für die $\mathfrak{n} < 0$ ist, gegen das Rot und alle, bei denen $\mathfrak{n} > 0$, gegen das Violett hin gelegen sind. Bei diesem Übergang wird nämlich, wie aus der Frequenzbedingung und aus (2) folgt, die Frequenz

$$\nu = K\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) + \frac{3\,h\,F}{8\,\pi^2 N\,e\,m_0}\,(n\,\mathfrak{n} - m\,\mathfrak{m})$$
$$(m = m_1 + m_2 + m_3, \quad \mathfrak{m} = m_1 - m_2)$$

ausgestrahlt. Nach Bohr sind ja bekanntlich Bahnen, für die $m_3 = 0$ ist, ausgeschlossen, weil für sie das Impulsmoment um die Richtung des äußeren Feldes verschwindet, und es muß daher stets $m > \mathfrak{m}$ sein. Beachtet man ferner, daß für die Balmerserie $m = 2$ ist, so bekommt man die Beziehung $1 \geqq \mathfrak{m}$ und daher im Falle $\mathfrak{n} > 0$ die Ungleichung $\mathfrak{m} \leqq \mathfrak{n}$, und mit Rücksicht darauf, daß $m < n$, die Relation $m\,\mathfrak{m} < n\,\mathfrak{n}$. Analog erledigt sich der Fall $\mathfrak{n} < 0$.

Damit ist eine Zuordnung zwischen der Lage der Bahn im elektrischen Felde und der ausgestrahlten Frequenz gegeben.

Und nun gilt es, mit Hilfe der gewonnenen Resultate die Stark-Lunelundsche Intensitätsdissymmetrie zu deuten. Die Intensität einer Linie wird durch die Häufigkeit der Übergänge zwischen den dieser Linie entsprechenden Quantenbahnen bedingt. Daß die Intensität einer Linienkomponente auf der kurzwelligen Seite größer ist als die der entsprechenden Komponente auf der langwelligen Seite, bedeutet

also einfach, daß die Übergänge aus Anfangsbahnen, die sich mehr in der Richtung des elektrischen Feldes erstrecken ($n > 0$), häufiger sind als solche aus Bahnen, die mehr in der entgegengesetzten Richtung liegen ($n < 0$). Bei den Stark-Lunelundschen Versuchen unterscheidet man zwei Fälle, die man als den Fall der Gleichschaltung bzw. den der Gegenschaltung bezeichnen kann. Im ersten Falle hat das zerlegende Feld die gleiche Richtung wie das die Kanalstrahlen erzeugende Feld, die Kanalstrahlen bewegen sich also in der Richtung des zerlegenden Feldes. Im zweiten Falle ist das zerlegende Feld dem die Kanalstrahlen erzeugenden Felde entgegengesetzt geschaltet. Die Beobachtung ergibt, daß im ersten Falle die langwelligen, im zweiten Falle die kurzwelligen Feinstrukturkomponenten die intensiveren sind. Unsere frühere Überlegung sagt nun, daß im ersten Falle diejenigen Anfangsbahnen häufiger strahlen, die sich von der Richtung des zerlegenden Feldes wegneigen, während im zweiten Falle die sich der Richtung des zerlegenden Feldes zuneigenden Bahnen die häufiger strahlenden sind. Beachtet man in beiden Fällen die Flugrichtung der Kanalstrahlen, so sieht man, daß in beiden Fällen diejenigen Anfangsbahnen häufiger strahlen, die sich von der Flugrichtung der Kanalstrahlen wegwenden[1]). Dieses Resultat, das aus den Versuchsergebnissen auf Grund der Vorstellungen der gegenwärtigen Bohrschen Theorie sich zwangläufig ergibt, ist aber auch sehr anschaulich und plausibel, wenn man an die Zusammenstöße denkt, die die Kanalstrahlteilchen noch vor ihrem Durchtritt durch die Kathode an den ruhenden Molekülen des Gases erleiden. Nach Bohrschen Anschauungen wird eine Balmerlinie durch ein neutrales H-Atom ausgestrahlt. Bei der innigen Annäherung während eines Zusammenstoßes wird nun das Elektron im H-Atom hauptsächlich mit der Elektronenhülle des ruhenden Gasmoleküls in Wechselwirkung treten, deren Folge ganz anschaulich eine Abstoßung, ein Abstreifen der Bahn ist.

Die Bahnen $n = 0$ ergeben die unverschobene Linie oder Feinstrukturkomponenten, die dieser Linie sehr benachbart sind; die Intensitätsunterschiede sind aber hier zu wenig ausgeprägt, als daß sie zur Stütze irgendwelcher Schlüsse verwendet werden könnten.

Laibach, Ostern 1921.

---

[1]) Vgl. hierzu H. A. Kramers, a. a. O., S. 335, Anm.

Die Zerfallskonstante der Radiumemanation.

Von **W. Bothe** und **G. Lechner.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 11. Mai 1921.)

Für die Eichung von Emanationselektrometern, wie sie zur Bestimmung kleiner Radium- und Emanationsmengen dienen, bieten sich im wesentlichen zwei Wege dar: man kann entweder aus einer Lösung von bekanntem Radiumgehalt (Standardlösung) die während eines bekannten Zeitraumes gebildete Emanation frei machen und in das Instrument überführen, oder eine größere Menge freier Emanation, welche durch γ-Strahlenmessung bestimmt worden ist, auf die erforderliche Größenordnung abklingen lassen, um sie darauf in das Instrument zu bringen. Bei der ersten Methode liegt die Hauptschwierigkeit in der Herstellung haltbarer Standardlösungen von genau bekanntem Gehalt[1]), während die zweite die genaue Kenntnis der Zerfallskonstanten λ voraussetzt, da schon eine kleine Ungenauigkeit im λ-Wert während der verhältnismäßig langen Zeit des Abklingens einen beträchtlichen Fehler an der errechneten Emanationsmenge hervorrufen kann. In der Tat zeigten die an den Instrumenten der Reichsanstalt nach beiden Methoden vorgenommenen Bestimmungen der Empfindlichkeit stets systematische Abweichungen voneinander. Mit einer Serie besonders sorgfältig hergestellter Standardlösungen betrug diese Abweichung etwa 16 Proz., wenn der Curie[2])-Rutherfordsche[3]) Wert der Zerfallskonstanten zugrunde gelegt wurde. Dieser Wert, welcher im folgenden mit λ' bezeichnet werden soll, ist

$$\lambda' = 0{,}1800 \text{ Tage}^{-1}.$$

Da der Abfall der Emanationsröhrchen sich auf etwa 80 Tage erstreckte, wäre die Abweichung erklärt, wenn der λ-Wert um etwa 1 Proz. falsch wäre. Dies ist gerade die Fehlergrenze, welche Frau Curie für ihre λ-Bestimmung angibt. Dagegen konnten wir uns nicht ohne weiteres entschließen, dem von Rutherford nach einer erheblich genaueren Methode bestimmten Wert, welcher zudem mit dem Curieschen genau übereinstimmt, diese Ungenauigkeit zuzuschreiben. Um diesen Punkt zu klären, wie überhaupt wegen der Wichtigkeit dieser Konstanten für die verschiedensten radioaktiven Messungen wurde eine Neubestimmung derselben vorgenommen.

[1]) Vgl. Meyer u. v. Schweidler, Radioaktivität 1916, S. 241.

[2]) Mme. Curie, Le Radium **7**, 33. 1910.

[3]) E. Rutherford, Wien. Ber. **120** [2a], 303, 1911.



Das Prinzip der angewandten Methode war folgendes: Ein kleines mit Emanation gefülltes Glasröhrchen und ein Radiumchloridpräparat, beide so groß, daß ihre γ-Strahlung gut gemessen werden kann, werden am γ-Strahlenelektrometer miteinander verglichen. Die Emanation gebe m_1, das Radiumsalz r_1 Skalenteile pro Minute. Sodann wird aus dem Salz durch Auflösen und mehrmaliges Verdünnen eine Standardlösung hergestellt, deren Radiumgehalt ($1/n$ des ursprünglichen Präparates) gut nach der Emanationsmethode gemessen werden kann. Andererseits läßt man das Emanationsröhrchen abklingen bis auf einen Wert von der gleichen Größenordnung wie die in der Standardlösung maximal entwickelte Emanation, und vergleicht nun beide Emanationsmengen. Das Emanationsröhrchen gebe jetzt m_2, die Lösung im Zustande des radioaktiven Gleichgewichts r_2 Skalenteile pro Minute. Ist t die Zeit des Abfalls, C der Reduktionsfaktor der beiden Elektrometer aufeinander, so folgt aus $m_2 = C.m_1.e^{-\lambda t}$ und $r_2 = C\cdot\frac{r_1}{n}$

$$\lambda = \frac{1}{t}\,\mathrm{logn}\,\frac{n\,m_1\,r_2}{r_1\,m_2}.$$

Das Radiumsalz, etwa 0,16 mg Ra enthaltend, wurde gewonnen durch Eindampfen von etwa 1 cm³ einer klaren, thorfreien Lösung in einem kleinen dünnwandigen Röhrchen, welches darauf zugeschmolzen wurde. Der γ-Strahlenvergleich wurde erst nach dem Eintritt des radioaktiven Gleichgewichts ausgeführt, und zwar diente hierzu das von einem von uns [1]) angegebene hochempfindliche Instrument. Hierauf wurde das Röhrchen wieder geöffnet, das Salz vorsichtig gelöst, die Lösung filtriert und in einem Meßkolben auf 500 cm³ verdünnt. Aus dieser Lösung wurden 2 cm³ entnommen und in einem zweiten Meßkolben auf 200 cm³ verdünnt, hiervon schließlich dreimal je 1 cm³ in einen Kolben nach Art des Curieschen [2]) gebracht und auf die Hälfte des Kolbenvolumens aufgefüllt. Diese drei Kolben wurden entemaniert und sofort zugeschmolzen. Für n war somit 5.10^4 einzusetzen. Alle Gefäße waren sorgfältigst gereinigt und vor dem Einbringen der Lösung mit etwas HCl und $BaCl_2$-Lösung beschickt worden, um vor allem eine Okklusion von Emanation durch später ausfallendes Sulfat zu verhindern. Das destillierte Wasser, HCl und $BaCl_2$ wurden auf ihre Inaktivität untersucht, die Meßgeräte durch Auswägen kontrolliert. Das Röhrchen, welches das Salz enthalten hatte, sowie das Filter und alle Teile, welche mit der konzentrierten Lösung in Berührung ge-

---

[1]) W. Bothe, Phys. ZS. **16**, 33, 1915.

[2]) Vgl. Mme. Curie, a. a. O.

kommen waren, wurden in ein Glasrohr eingeschlossen und mittels desselben Instrumentes zurückgemessen. Sie enthielten noch genau 1/2 Proz. des Radiums.

Zum Vergleich mit dem Salz dienten zwei Emanationsröhrchen, welche Bruchteile eines cm^3 faßten und an ihren beiden Enden in Kapillaren ausgezogen waren. Ihre Aktivität entsprach anfangs einigen mg Ra. Der Vergleich durch sorgfältige, über drei Tage sich erstreckende Messungen wurde ausgeführt, als sie fast genau auf den Wert des Radiumsalzes abgeklungen waren. Damit wurde der Einfluß der natürlichen Zerstreuung des Instrumentes [1]) und anderer Fehlerquellen auf ein Minimum reduziert. Ebenso wurden auch die Emanationsmessungen eingerichtet. Das zur Messung der Emanation dienende Instrument bestand aus einem Zylinderkondensator mit aufgesetztem Goldblattelektrometer [2]). Das Einbringen der Emanation aus den Röhrchen in das Elektrometer (etwa 60 Tage nach dem Vergleich) geschah in der Weise, daß diese in einen engen Kautschukschlauch eingeschoben wurden, welcher durch ein Trockenrohr mit dem Elektrometer in Verbindung war. Nach dem Evakuieren des Instrumentes wurden die Kapillaren an beiden Enden des Röhrchens im Schlauche abgebrochen und die Emanation durch einen langsamen Luftstrom hineingesaugt.

Besondere Sorgfalt mußte auf die Bestimmung von m_2 verwendet werden, da ein Röhrchen nur eine einmalige Emanationsmessung erlaubte. Es wurde so verfahren, daß außer den beiden erwähnten Röhrchen noch fünf weitere gleichartige hergestellt wurden, welche ebenfalls einige Millicurie Emanation enthielten. Alle sieben Röhrchen wurden alsbald nach Eintritt des Gleichgewichts mit dem kurzlebigen Niederschlag mehrmals absolut gemessen und dienten dann zur genauen Bestimmung der Empfindlichkeit des Emanationsinstrumentes. Aus dieser, dem Anfangswert des eigentlichen Vergleichsröhrchens und dessen Abfallszeit konnte dann ein „idealer Wert“ von m_2 berechnet werden, welcher nicht die zufälligen Versuchsfehler des direkt gemessenen Wertes enthielt. Dabei war zwar der genaue Wert von λ noch unbekannt; da jedoch die Abfallszeiten der sieben Röhrchen nur um höchstens zwei Tage differierten, konnte mit dem angenäherten Werte λ' gerechnet werden.

Beim Auskochen der Kolben gelangte notwendig auch etwas Salzsäuregas in das Elektrometer. Um sicher zu sein, daß hierdurch

---

1) Diese wurde natürlich trotzdem bestimmt und in Rechnung gezogen.

2) Vgl. Geiger u. Makower, Meßmethoden auf dem Gebiete der Radioaktivität 1920, S. 29.

keine systematischen Fehler verursacht wurden, haben wir bei einem Teil der Röhrchen die Luft, welche zum Einblasen der Emanation in das Elektrometer diente, erst durch einen Curiekolben perlen lassen, welcher kein Radium enthielt, sonst aber ebenso mit verdünnter Salzsäure und $BaCl_2$ hergerichtet war, wie diejenigen, welche die Standardlösungen enthielten. Ein Unterschied im Verhalten gegen die übrigen Röhrchen war nicht festzustellen. Andererseits ergab sich auch beim Überführen der Emanation aus den Lösungen in das Elektrometer keine Änderung, wenn man die HCl-Dämpfe durch ein zwischengeschaltetes Absorptionsgefäß mit KOH zurückhielt.

An den gemessenen Größen war eine Reihe kleiner Korrektionen anzubringen. Zunächst wurde bei jeder Emanationsmessung die Konstanz der Empfindlichkeit des Instrumentes dadurch kontrolliert, daß ein schwaches Radiumpräparat an eine bestimmte Stelle neben dem Elektrometer gelegt und die γ-Strahlenwirkung gemessen wurde. Von der prozentualen Abweichung von einer bestimmten „Normal-γ-Strahlenempfindlichkeit“ wurde die Hälfte als Korrektion an den gemessenen Werten angebracht. Dies Verfahren ergab einerseits erfahrungsgemäß eine gute Ausgleichung der Meßresultate und hat andererseits eine gewisse theoretische Berechtigung darin, daß die „Emanationsempfindlichkeit“, soweit sie nur von der Dichte der Luft abhängt, schwächer als diese variieren muß, da ein großer Teil der α-Strahlen (nämlich diejenigen, welche ihre ganze Reichweite im Innern des Kondensators zurücklegen, ohne die Wand zu erreichen) eine von der Dichte unabhängige Ionisation ergibt. Im übrigen blieb die Korrektion im Mittel ohne Einfluß, da Lösungen und Emanationsröhrchen möglichst abwechselnd untersucht wurden. Weiter waren von den γ-Strahlenwerten der Emanationsröhrchen 0,9 Proz. zu subtrahieren wegen des „laufenden Gleichgewichts“ zwischen Emanation und RaC [1]. Ferner waren bei allen γ-Strahlenmessungen kleine Korrektionen für die Absorption der Strahlung in den Glasröhrchen anzubringen, welche wenige Promille betrugen. Schließlich war r_1 noch zu korrigieren für den ungelösten Rest von 5 Prom. des Radiumsalzes.

Die beiden erhaltenen Werte für λ stimmten auf 1 Prom. überein, das Mittel war

$$\lambda = 0{,}1819 \text{ Tage}^{-1} = 2{,}106 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}.$$

Die Halbwertszeit ergibt sich danach zu:

$$T = 3{,}810 \text{ Tage}.$$

[1]) Vgl. z. B. Rutherford, Radioaktive Substanzen, deutsch von E. Marx, 1913, S. 379.

Da die Größen m_1/r_1, m_2 und r_2 je mit einer Genauigkeit von etwa $^1/_2$ Proz. gemessen werden konnten und die Fehler in n und t nicht in Betracht kommen, können die obigen Werte als auf 1 Prom. genau angesehen werden.

Gleichzeitig mit dem Radiumsalz, welches zur Herstellung der Lösungen diente, wurde mit den beiden Emanationsröhrchen auch ein kleines Präparat von etwa 0,13 mg Ra verglichen, welches durch stufenweise Messungen an die größeren Standards angeschlossen war. Der aus dem Anfangsgehalt der Röhrchen, der Abfallszeit und λ berechnete Gehalt des Präparates stimmte genau mit dem direkt gemessenen überein, wenn der neue λ-Wert benutzt wurde, während λ' eine Abweichung von $3^1/_2$ Proz. ergab. Dies besagt, daß λ während der ersten 20 Tage genau den gleichen Wert hatte wie während der

Anhang. Tabelle für Abfall und Anwachsen der Radiumemanation

$\lambda = 0{,}1819\, d^{-1} = 0{,}007\,579\, h^{-1} = 0{,}000\,1263\ \mathrm{min}^{-1}$.

Zeit t	$e^{-\lambda t}$	$1 - e^{-\lambda t}$	Zeit t	$e^{-\lambda t}$	$1 - e^{-\lambda t}$
10 Min.	0,9987	0,0013	6 Tag	0,3358	0,6642
20 „	0,9975	0,0025	7 „	0,2799	0,7201
30 „	0,9962	0,0038	8 „	0,2334	0,7666
40 „	0,9950	0,0050	9 „	0,1945	0,8055
50 „	0,9937	0,0063	10 „	0,1622	0,8378
1 Std.	0,9924	0,0076	11 „	0,1352	0,8648
2 „	0,9850	0,0150	12 „	0,1127	0,8873
3 „	0,9775	0,0225	13 „	0,0940	0,9060
4 „	0,9701	0,0299	14 „	0,0783	0,9217
5 „	0,9628	0,0372	15 „	0,0653	0,9347
6 „	0,9555	0,0445	16 „	0,0544	0,9456
7 „	0,9483	0,0517	17 „	0,0454	0,9546
8 „	0,9412	0,0588	18 „	0,0378	0,9622
9 „	0,9341	0,0659	19 „	0,0316	0,9684
10 „	0,9270	0,0730	20 „	0,0263	0,9737
11 „	0,9200	0,0800	21 „	0,0219	0,9781
12 „	0,9131	0,0869	22 „	0,0183	0,9817
13 „	0,9062	0,0938	23 „	0,0152	0,9848
14 „	0,8993	0,1007	24 „	0,0127	0,9873
15 „	0,8925	0,1075	25 „	0,0106	0,9894
16 „	0,8858	0,1142	26 „	0,[2]883	$0{,}9911_7$
17 „	0,8791	0,1209	27 „	0,[2]736	$0{,}9926_4$
18 „	0,8725	0,1275	28 „	0,[2]614	$0{,}9938_6$
19 „	0,8659	0,1341	29 „	0,[2]512	$0{,}9948_8$
20 „	0,8594	0,1406	30 „	0,[2]427	$0{,}9957_3$
21 „	0,8529	0,1471	40 „	0,[3]692	$0{,}9993_1$
22 „	0,8464	0,1536	50 „	0,[3]112	$0{,}9998_9$
23 „	0,8400	0,1600	60 „	0,[4]182	$0{,}9999_8$
1 Tag	0,8337	0,1663	70 „	0,[5]295	—
2 „	0,6950	0,3050	80 „	0,[6]479	—
3 „	0,5794	0,4206	90 „	0,[7]777	—
4 „	0,4831	0,5169	100 „	0,[7]126	—
5 „	0,4027	0,5973			

folgenden 60, in Übereinstimmung mit der bei derartigen Messungen stets festgestellten Tatsache, daß der Abfall rein exponentiell ist.

Zusammenfassung. Die Zerfallskonstante der Radiumemanation wurde bestimmt, indem die Ra-Emanation direkt mit dem Ra-Präparat verglichen wurde, welches zur Herstellung der Standardlösung diente. Die Zerfallskonstante ergab sich um etwa 1 Proz. größer als der bisher geltende Curie-Rutherfordsche Wert.

Bei Emanationsmessungen kann man nunmehr der häufig unzuverlässigen Standardlösungen ganz entraten, wenn ein Radiumstandard und etwas Radiumemanation zur Verfügung stehen. Die einmal mit Hilfe eines Emanationsröhrchens bestimmte Empfindlichkeit des Emanationselektrometers kann für eine lange Zeit den Messungen zugrunde gelegt werden, wenn bei jeder Messung die γ-Strahlenempfindlichkeit kontrolliert wird. Eine Tabelle für den Abfall freier Ra-Emanation und den Anstieg nicht im Gleichgewicht befindlicher Radiumpräparate findet sich im Anhang.

Charlottenburg, den 28. April 1921.

Thermoelement für Materienstrahlung.

Von **A. Rüttenauer.**

(Eingegangen am 6. Mai 1921.)

Übersicht: E. S. Johansen[1]) hat die Bedingungen für ein möglichst empfindliches Vakuumthermoelement als Strahlungsmesser eingehend untersucht. Für die Empfindlichkeit eines Vakuumthermoelements, das Materienstrahlen ausgesetzt wird, ergeben sich zum Teil andere im folgenden untersuchte Maximumsbedingungen aus der Elektrizitäts- und Wärmeleitung des Thermoelements für die Länge und Dicke der Drähte bzw. Streifen, aus der Ausstrahlung für die Größe der Auffangfläche und der Drähte. Außerdem werden die Bedingungen erörtert, welche die Trägheit eines Thermoelements bestimmen. Es werden ferner Kunstgriffe für die Anordnung der Lötstellen angegeben, um sie möglichst von äußeren Störungen frei zu machen.

§ 1. Zunächst sollen die Dimensionen der Drähte bestimmt werden. Verwendet werden Substanzen, die leicht in Drahtform oder Streifen gebracht werden können und die höchste Thermokraft ergeben, z. B. Eisen und Konstantan, die hier als Zahlenbeispiele verwendet werden. Die durch die Temperaturdifferenz ΔT an den Berührungsstellen zweier Metalle auftretende elektromotorische Kraft ΔE ist in erster Annäherung $C \Delta T$. Für Eisen und Konstantan ist $C = 53 \cdot 10^{-6}$ Volt bei 18°. In einem Stromkreis mit Galvanometer vom Widerstand w_g ist der durch die thermoelektrische Kraft hervorgerufene Strom

$$\Delta i = \frac{C \Delta T}{w_g + w}, \tag{1}$$

wobei w der Widerstand sämtlicher Drähte außerhalb des Galvanometers ist. Im Drahtkreis kann der Widerstand der dicken Zuleitungskupferdrähte gegenüber dem Widerstand der Thermodrähte vernachlässigt werden. Es ist demnach

$$w = \left(\frac{\sigma l}{q}\right)_E + \left(\frac{\sigma l}{q}\right)_K,$$

worin σ der spezifische Widerstand, l die Länge, q der Querschnitt der Eisen- und Konstantandrähte ist.

Im stationären Zustand muß die dem Thermoelement durch die Materienstrahlen (Kanalstrahlen, Kathodenstrahlen usw.) zugeführte

[1]) E. S. Johansen, Ann. d. Phys. **33**, 517, 1910.

Energie $\varDelta K$ gleich dem Energieverlust durch Wärmestrahlung $\varDelta S$, durch innere Wärmeleitung der Drähte $\varDelta W$ und durch die Luftkonvektion und -leitung $\varDelta L$ sein. Es kommen $\varDelta L$ und zunächst $\varDelta S$ nur für die großen Flächen der Lötstellen in Betracht, seien also an den Drähten zu vernachlässigen. Es ist in erster Annäherung $\varDelta L = c \varDelta T$. Je kleiner der Druck unter 0,1 mm, um so kleiner wird $\varDelta L$, wobei aber c nicht genau konstant bleibt, sondern rascher sinkt als der Druck. Bei Drucken $< 0{,}01$ mm Hg kann $\varDelta L$ in erster Annäherung gegenüber der Strahlung vernachlässigt werden. Die Wärmestrahlung $\varDelta S$ ist gleich $S_0 (T^4 - T_0^4)(1 - R)$, wobei R das Reflexionsvermögen des betreffenden Metalls, S_0 die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes ist. Sowohl $\varDelta L$, sowie auch $\varDelta S$ sind $\varDelta T$ und der Ausstrahlungsfläche f (Oberfläche und Unterfläche) an der Lötstelle proportional. Es ist demnach

$$\varDelta L + \varDelta S = c f \varDelta T + f S_0 4 T^3 (1 - R) \varDelta T$$ [1]

und sei $= c_1 \varDelta T$. Es ist ferner die Wärmeleitung in den Drähten

$$\varDelta W = \left[\left(\frac{\lambda q}{l}\right)_E + \left(\frac{\lambda q}{l}\right)_K\right] \varDelta T,$$

worin λ das Wärmeleitvermögen, l die Länge, q der Querschnitt der Eisen- und Konstantandrähte sind. Setzt man $\varDelta T$ aus der Gleichung $\varDelta K = \varDelta W + \varDelta S + \varDelta L$ in Gleichung (1) ein, so ergibt sich

$$\varDelta i = \frac{C \varDelta K}{\left[w_g + \left(\frac{\sigma l}{q}\right)_E + \left(\frac{\sigma l}{q}\right)_K\right]\left[\left(\frac{\lambda q}{l}\right)_E + \left(\frac{\lambda q}{l}\right)_K + c_1\right]}. \tag{2}$$

Setzt man

$$\left(\frac{\sigma l}{q}\right)_E = y_1 \text{ und } \left(\frac{\sigma l}{q}\right)_K = y_2,$$

so wird nach dem Wiedemann-Franzschen Gesetz in genügender erster Annäherung

$$\left(\frac{\lambda q}{l}\right)_E = \frac{F}{y_1} \text{ und } \left(\frac{\lambda q}{l}\right)_K = \frac{F}{y_2},$$

wobei $F = 1{,}57 \cdot 10^{-6}$ [g-cal . sec^{-1} Ohm] ist. Nach Einsetzen der Werte y_1 und y_2 in Gleichung (2) ergibt sich

$$\varDelta i = \frac{C \varDelta K}{(w_g + y_1 + y_2)\left(\frac{F}{y_1} + \frac{F}{y_2} + c_1\right)}. \tag{3}$$

---

[1] $\varDelta T$ ist auch bei starker Erwärmung des Thermoelements klein gegen $T - T_0$, aber endlich.

Gesucht sind nun die Dimensionen der Drähte, also die Werte von y_1 und y_2 für das Maximum von Δi. Nach Umformung der Gleichung (3) ergibt sich

$$\frac{\partial \Delta i}{\partial y_1} = F(y_2^2 - y_1^2) + y_2(w_g F + c_1 y_1^2) = 0. \tag{4}$$

$$\frac{\partial \Delta i}{\partial y_2} = F(y_1^2 - y_2^2) + y_1(w_g F + c_1 y_2^2) = 0. \tag{5}$$

Dies entspricht, wie die Bildung des zweiten Differentialquotienten zeigt, einem Maximum von Δi. Aus den Gleichungen (4) und (5) ergibt sich

$$\sqrt{\frac{y_1^2 F + w_g F y_1}{F + c_1 y_1}}\left(\frac{c_1 y_1^2}{F} - w_g\right) + y_1^2 - \frac{y_1^2 F + w_g F y_1}{F + c_1 y_1} = 0,$$

und der analoge Ausdruck für y_2. Es haben also y_1 und y_2 dieselben Wurzeln und es ist jedenfalls ein Maximum von Δi sowohl in bezug auf y_1 wie auf y_2 vorhanden, wenn $y_1 = y_2$ gesetzt wird. Es ist demnach $\left(\frac{\sigma l}{q}\right)_E = \left(\frac{\sigma l}{q}\right)_K$, ferner

$$\frac{\sigma l}{q} = \sqrt{\frac{w_g F}{f[c + S_0(1 - R) 4 T^3]}}. \tag{I}$$

Es war bei dem von mir konstruierten Thermoelement $w_g = 17\,\Omega$, $f = 0{,}25\,\mathrm{cm}^2$, $T = 300$, $R = 0{,}97$, $S_0 = 1{,}28 . 10^{-6}[\mathrm{g\text{-}cal/cm^2\,sec\,Grad^4}]$. Es ergab sich nach der Beziehung (I) $\frac{\sigma l}{q} = 5{,}3\,\Omega$. Die Beziehung (I) sagt einmal aus, daß bei dieser teilweisen Maximumsbedingung die Eisen- und Konstantandrähte so zu wählen sind, daß ihr Widerstand $\frac{\sigma l}{q}$ für beide gleich ist, und gibt ferner deren Wert für bestimmte Reflexionsvermögen, Galvanometerwiderstand, Zimmertemperatur und Luftleitung. Letztere ist bei kleinen Drucken zu vernachlässigen, aber genauer genommen wären bei größeren Drucken für die empfindlichsten Thermoelemente etwas kleinere Widerstände der Thermodrähte zu wählen.

Da nach der Gleichung (I) das Maximum von Δi für variable Ein- und Ausstrahlungsfläche, wobei also das materielle Strahlenbündel größer sein muß als die Auffangfläche des Thermoelements [1]), und für variablen Galvanometerwiderstand verschiedene Werte annehmen kann, ist auch das Maximum von Δi nach f und w_g zu suchen. Hierbei

[1]) Die Fläche größer zu nehmen als das Strahlenbündel, wäre selbstverständlich ungünstig.

darf gleich die bereits gefundene teilweise Maximumsbedingung in die Gleichung (3) eingesetzt werden, weil y_1 und y_2 von f unabhängig sind. Es sei $y_{\max} = \sqrt{\frac{F w_g}{N}}$ gesetzt, wobei N der Nenner unter der Wurzel in Ausdruck (I) bedeutet. Es ist also

$$\Delta i = \frac{C \Delta K}{4\sqrt{N F w_g} + w_g N + 4F}.$$

Die Ausstrahlung pro Flächeneinheit ist $N' = N/f$ und die zugeführte Energie pro Flächeneinheit ist $\Delta K' = \frac{2 \Delta K}{f}$, da die Einstrahlung nur auf der einen Seite des Thermoelements erfolgt. Es ist also

$$\Delta i = \frac{0{,}5 \, . \, C \Delta K' f}{4\sqrt{F w_g N'}\sqrt{f} + w_g N' f + 4F} = \frac{A f}{B\sqrt{f} + D f + E}$$

$$\frac{\partial \Delta i}{\partial f} = \frac{A B \sqrt{f} + 2 A E}{2\,(B\sqrt{f} + D f + E)^2}.$$

Wie die Bildung des zweiten Differentialquotienten zeigt, hat Δi ein Maximum für $f = \frac{4E^2}{B^2}$, aber das bedeutet einen negativen Wert von $\sqrt{f}$, der physikalisch sinnlos ist, da die Koeffizienten B, E positiv sind. Daher ist nur ein relativ größter Wert des Ausdruckes von Δi, kein Maximum, möglich. Dieser größte Wert wird, wie man leicht sieht, für größtmöglichstes f erreicht, also dann, wenn die Auffangfläche gleich dem Querschnitt des Kanalstrahlbündels ist.

Wir nehmen jetzt noch bei im übrigen gleicher Konstruktion des Galvanometers den Galvanometerwiderstand als variabel an. Sodann ist, vgl. E. S. Johansen[1]), der Galvanometerausschlag $\Delta A = \sqrt{w_g} \, . \, G \Delta i$, wobei G eine nur von der Galvanometerkonstruktion, nicht von der Wicklung abhängige Konstante ist. Nach Einsetzen des Wertes für Δi wird

$$\Delta A = \frac{G C \, 0{,}5 \, \Delta K' f \sqrt{w_g}}{4\sqrt{F N' f}\sqrt{w_g} + f N' w_g + 4F} = \frac{A' \sqrt{w_g}}{B' \sqrt{w_g} + C' w_g + D'}$$

$$\frac{\partial \Delta A}{\partial w_g} = \frac{-\frac{1}{2} A' C' \sqrt{w_g} + \frac{A' D'}{2\sqrt{w_g}}}{(B' \sqrt{w_g} + C' w_g + D')^2}.$$

Für ein Maximum von Δi wird

$$w_g = \frac{4F}{f(1-R)\, 4 T^3 S_0}. \tag{III}$$

[1]) E. S. Johansen, l. c.

Durch Kombination von (III) und (I) ergibt sich $2\frac{\sigma l}{q} = w_g$,

Wenn man den Galvanometerwiderstand durch Parallel- oder Reihenschaltung beliebig verändern kann, so folgt aus der Gleichung (3), daß zwar ein Maximum im geometrischen Sinne für w_g nicht vorhanden ist, daß aber der physikalisch größtmögliche Wert von Δi erreicht wird, wenn w_g möglichst klein ist. f ist, wie erwähnt, begrenzt durch den Querschnitt des materiellen Strahlenbündels, und damit ist für bestimmtes w_g $\frac{\sigma l}{q}$ gegeben. Soll das Thermoelement eine gewisse Schnelligkeit der Einstellung besitzen, so wird man nach den Gleichungen des § 2 aus der praktisch verwendbaren Dicke des Blechs der Lötstelle und der Masse des Lötzinns und der Drähte die Größe der Doppelfläche f berechnen. Danach ist sodann $\frac{\sigma l}{q}$ zu nehmen. Bei dem von mir verwandten vorzüglichen Galvanometer von F. Paschen[1]) war der Galvanometerwiderstand 17 Ω. Es muß also $2\frac{\sigma l}{q}$ ebenfalls 17 Ω betragen, wenn f z. B. 0,1 cm^2 groß ist. Bei einer größeren Fläche, also größerem Querschnitt des materiellen Strahlenbündels, war der Widerstand der Drähte entsprechend kleiner zu nehmen.

In den bisherigen Gleichungen ist die Ausstrahlung der Drahtzylinderflächen vernachlässigt worden, da dieselbe für ein nach den obigen Grundsätzen konstruiertes Thermoelement nur einen geringen Bruchteil der Ausstrahlung der Auffangfläche der Lötstelle beträgt. Die Ausstrahlung der Drähte $\Delta S''$ ist gleich $\pi r l S_0''(1 - R)\, 4\, T^3$. Berücksichtigt man diese, indem man sie in Gleichung (3) einsetzt, so erhält man ein Maximum von Δi, wenn $r = l = 0$ ist. Physikalisch ist dies nicht möglich. Es muß aber jedenfalls r und l möglichst klein sein, und es ist für die Drähte bei großem w_g kleines r und bei kleinem w_g kleines l zu nehmen. Wie man sieht, sind daher Drähte den Streifen vorzuziehen, da bei gleichem Flächeninhalt der Kreis den kleinsten Umfang hat.

§ 2. Man könnte versuchen, nach Beziehung (3) Galvanometerwiderstand und Wärmestrahlung durch die Lötstelle möglichst herabzusetzen. Dies darf aber nur bis zu einem gewissen Grade erfolgen. Da man Materienstrahlung nicht längere Zeit genau konstant halten kann, ist es wichtig, daß die Einstellungszeit des Thermoelements

[1]) F. Paschen, Physik. ZS. **14**, 521, 1913.

von der Größenordnung der Schwingungsdauer des Galvanometers oder kleiner ist, so daß also die Trägheit des Thermoelements so klein wie möglich ist. Der stationäre Zustand, bedingt durch die Erwärmung durch die Materienstrahlen und die abkühlenden Ursachen, wird sich um so rascher einstellen, je geringer die Masse der Lötstelle ist, je stärker die abkühlenden Ursachen wirken. Um die Bedingung hierfür abzuleiten, muß man die Temperatur der Lötstelle T als Funktion der Zeit und der abkühlenden Ursachen kennen. Die Erwärmung der Lötstelle mit der Masse m und der spezifischen Wärme c in der Zeit dt ist

$$m c \frac{d(T-T_0)}{dt} dt = 0{,}5\, f \varDelta K' dt - \varDelta S dt - \varDelta W dt.$$

Hieraus ergibt sich nach Einsetzen der Werte für $\varDelta S$ und $\varDelta W$

$$\frac{d(T-T_0)}{dt} = 0{,}5 \frac{f}{mc} \varDelta K' - \frac{f}{mc} S_0 (1-R)(T^4 - T_0^4) - \frac{2\lambda q}{l m c}(T - T_0).$$

Setzt man

$$\frac{f}{mc} = f', \qquad S_0(1-R) = S_0', \qquad \frac{2\lambda q}{l m c} = \lambda',$$

so wird

$$\frac{d(T-T_0)}{dt} + f' S_0' 4 T^3 (T-T_0) + \lambda'(T-T_0) = 0{,}5 f' K'.$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$T - T_0 = \frac{C}{f' S_0' 4 T^3 + \lambda'} \left(1 - e^{-(f' S_0' 4 T^3 + \lambda') t}\right),$$

worin $C = (T' - T_0)(f' S_0' 4 T^3 + \lambda')$ ist. Man wird nun mit Rücksicht auf das oben Gesagte verlangen, daß die Temperatur T der Lötstelle $^9/_{10}$ ihres Endwertes T' in etwa $^1/_4$ der halben Schwingungsdauer des Galvanometers (5 sec) erreicht, damit nach 10 sec bis auf etwa 2 Proz. der Endausschlag erreicht ist. Unter dieser Bedingung erhält man

$$\frac{1}{mc}\left(f S_0 (1-R)\, 4 T^3 + \frac{2\lambda q}{l}\right) = \frac{\lg n\, 10}{t},$$

worin $t = 5$ sec zu setzen ist. Hieraus läßt sich die Masse bzw. die Dicke der Lötstelle berechnen. Für ein Thermoelement aus Silberblech mit der Oberfläche (also das halbe f des § 1) 0,125 cm² ergibt sich bei $t = 5$ sec die Dicke des Silberblechs zu 0,0015 mm. Es ist aber zu bemerken, daß hierbei die Masse des Lötzinns und der Thermodrähte vernachlässigt ist. Daher wird man praktisch kaum die gewünschte geringe Dicke erreichen können. Bei dem von mir

verwandten Thermoelement, dessen Lötstelle 0,01 mm dick war, ergab sich $t = 34$ sec, was auch mit den Beobachtungen übereinstimmte. Nach 20 sec, d. h. innerhalb der Schwingungsdauer des Galvanometers, hat die Temperatur der Lötstelle 74 Proz. ihres Endwertes erreicht. Ist die Oberfläche der Lötstelle bei im übrigen gleichbleibenden Bedingungen kleiner, z. B. 0,05 cm², so hat die Temperatur der Lötstelle $^9/_{10}$ ihres Endwertes bereits nach 17 sec erreicht. Eine kleinere Oberfläche wirkt also günstiger.

§ 3. Ein nach diesen Grundsätzen konstruiertes Thermoelement befand sich in einem Kupfergehäuse von 3 cm Länge und 2,5 cm Weite. Der versilberte Deckel des Gehäuses hatte in der Mitte eine Durchbohrung von 3 mm Durchmesser und zu beiden Seiten halbringförmige Öffnungen, hinter denen die bestrahlten und nichtbestrahlten Lötstellen lagen. Damit die Wärmestrahlung herabgesetzt werden konnte, wurden die Lötstellen aus Silber genommen, dessen Reflexionsvermögen bei bester Politur 0,98 für die hier etwa in Betracht kommende Wellenlänge des Energiemaximums von $10\,\mu$ ist. Da aber das dünne Silberblech nicht vollkommen poliert werden kann, ist sein Reflexionsvermögen in der Berechnung gleich 0,97 für diese langen Wellen angenommen worden. Eine auf den Deckel aufgesetzte durchlochte, versilberte Schutzhülle sollte ungleichmäßige Strahlungsstörungen von außen herabsetzen. Der von O. Wiener[1]) abgeleitete Satz, daß im stationären Zustand zwischen n Blenden der Wärmeaustausch auf $1/n$ herabgesetzt wird, ist hier nicht anwendbar, da es sich nur um verhältnismäßig kurze Zeiten bei den Ausschlägen und um große Masse und Fläche der Schutzhülle, aber nur um kleine Masse und Fläche des zu erwärmenden Thermoelements handelt. Eine durch die Strahlen sich erwärmende Schutzhülle würde aber nur die Trägheit des Ausschlags vermehren.

Die nicht bestrahlten Lötstellen waren so angeordnet, daß sie denselben thermischen Einflüssen (Wärmestrahlung, Konvektion, Leitung durch die Luft) ausgesetzt waren, wie die von den Materienstrahlen getroffene Lötstelle, Dadurch wurde die Nullpunktsverschiebung bei Erwärmung von Zimmer, Glasröhre, Metallteilen auf ein Minimum herabgesetzt. Ein besonderer Schutz erwies sich meist nicht mehr nötig.

Zusammenfassung. Bei der Konstruktion eines Thermoelements für materielle Strahlung sind folgende Gesichtspunkte maßgebend:

[1]) O. Wiener, Ber. d. math.-phys. Klasse d. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **70**, 1918.

1. Ist der Galvanometerwiderstand gegeben und nicht zu verändern, so muß der Widerstand der Thermodrähte gleich dem Galvanometerwiderstand sein. Die Fläche des Auffangeblechs der Lötstelle soll so groß wie das Strahlenbündel sein. Die Dicke des Blechs ist nach § 2 um so kleiner zu wählen, je kleiner die Trägheit des Thermoelements sein soll.

2. Ist der Galvanometerwiderstand nach der von Johansen angewandten Beziehung veränderlich, so ist der Galvanometerwiderstand oder die Doppelfläche der Lötstelle willkürlich zu wählen, wobei aber die Oberfläche der Lötstelle nicht größer sein darf als der Querschnitt des materiellen Strahlenbündels. Soll aber die Trägheit möglichst klein sein, so wird man die Fläche der Lötstelle klein und den Galvanometerwiderstand groß wählen. Auch hier muß der Galvanometerwiderstand gleich dem Widerstand der Thermodrähte sein.

3. Ist die Wickelung des Galvanometers unveränderlich, aber sein Widerstand durch Parallel- oder Reihenschaltung der Spulen veränderlich, so ist der Galvanometerwiderstand so klein wie möglich zu nehmen, die Fläche der Lötstelle so groß zu nehmen, als der Querschnitt des Strahlenbündels erlaubt. Nur soweit dann durch Herabsetzung der Dicke des Bleches der Lötstelle die Trägheit des Thermoelements nicht mehr verringert werden kann, ist der Fläche der Lötstelle eine kleinere Grenze gesetzt; der Galvanometerwiderstand muß gleich dem Widerstand der Thermodrähte sein.

4. Dünne Drähte sind den Streifen vorzuziehen, das Reflexionsvermögen der Lötstellen und der Drähte ist möglichst hoch zu nehmen. Die bestrahlten und die nichtbestrahlten Lötstellen sind so angeordnet worden, daß sie von äußeren Störungen möglichst frei sind.

Für die Anregung, die mir Herr Prof. Dr. Koenigsberger zu dieser Arbeit gegeben hat, spreche ich ihm an dieser Stelle meinen Dank aus.

Freiburg i. Br., Math.-Phys. Institut, Mai 1921.

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsindex.

Von **Ragnar Lundblad.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 21. Mai 1921.)

§ 1. Einleitung. Nach der klassischen Theorie der Dielektrika soll die Dielektrizitätskonstante ε als Funktion der Molekülzahl N pro cm^3 das Clausius-Mossottische Gesetz befolgen:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{N} = \text{const}, \tag{1}$$

und der Brechungsindex n soll ebenso dem Lorentz-Lorenzschen Gesetze gehorchen:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{N} = \text{const}. \tag{2}$$

Zunächst wurden diese Gesetze unter der Annahme kugelförmiger Moleküle abgeleitet. Man kann indessen leicht nachweisen, daß sie vom theoretischen Standpunkte aus einen wesentlich größeren Gültigkeitsbereich besitzen müssen. Aus einer neuerdings erschienenen Arbeit von Faxén[1]) folgt, daß sie auch bei beliebiger Gestalt der Moleküle, oder richtiger ihrer Wirkungsfläche, bestehen müssen, vorausgesetzt, daß erstens jede Richtung der Moleküle gleich wahrscheinlich ist und daß zweitens die Moleküle nur je einen einzigen isotropen Resonator tragen. Durch die erstere Annahme, die wir im folgenden beibehalten wollen, wird die Theorie auf isotrope Flüssigkeiten und Gase beschränkt. Die zweite Annahme wollen wir dagegen aufgeben und wir behaupten, daß diese Verallgemeinerung ausreichend ist, um die Abweichungen von (1) und (2) wenigstens qualitativ zu erklären.

§ 2. Die Versuchsergebnisse und die bisherigen Theorien. In der Tat werden bekanntlich die Gesetze (1) und (2) durch die Erfahrungen nur in beschränktem Maße bestätigt. Was zuerst den Einfluß der Temperatur betrifft, so nimmt (1) für Gase mit steigender Temperatur ab[2]), und zwar scheint diese Regel allgemein gültig zu sein. Für Flüssigkeiten kann ebensowohl Zunahme wie Abnahme der Ausdrücke (1) und (2) mit wachsender Temperatur stattfinden[3]).

Reinen Dichteänderungen gegenüber sind hingegen einige Gase (Luft, H_2, N_2 u. a.) innerhalb des bisher untersuchten Druckgebietes

[1]) H. Faxén, ZS. f. Phys. **2**, 228, 1920.
[2]) M. Jona, Phys. ZS. **20**, 14, 1919; H. Riegger, Ann. d. Phys. **59**, 753, 1919.
[3]) Vgl. hierzu S. Boguslawski, Phys. ZS. **15**, 283, 1914.



mit (1) und (2) in völligem Einklang[1]). Als es aber vor kurzem Phillips[2]) gelang, die Refraktion des Kohlendioxyds innerhalb eines sehr weiten Dichteintervalles (bis auf die Dichte $\rho = 0{,}73$) zu verfolgen, kam eine unverkennbare Abnahme von (2) zum Vorschein. — Wie längst bekannt[3]), bewirkt Druckerhöhung auch bei Flüssigkeiten ein Abnehmen der Ausdrücke (1) und (2)[4]).

Um diesen Beobachtungen, oder wenigstens einigen von ihnen, gerecht zu werden, sind schon mehrere Theorien in Vorschlag gebracht worden.

Durch die Annahme, daß die Moleküle feste Dipole tragen, erweiterte Debye[5]) den Ausdruck (1) um ein temperaturabhängiges Zusatzglied

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,\frac{1}{N} = \frac{a}{T} + b, \tag{3}$$

worin a und b Konstante sind. Es erhellt aus (3), daß diese Theorie, wenigstens in ihrer bisherigen Form, die Druckabhängigkeit durchaus nicht erklärt. Auch die Temperaturabhängigkeit stimmt keineswegs mit (3) überein. Nach (3) wären ersichtlich nur negative Temperaturkoeffizienten des Clausius-Mossottischen Ausdruckes möglich, während manche Flüssigkeiten, wie erwähnt, positive Temperaturabhängigkeit aufweisen. Auch für die Gase, wo der Ausdruck (1) immer mit steigender Temperatur abnimmt, lassen sich die Beobachtungen nicht quantitativ durch (3) darstellen[6]).

Zur Erklärung der oft sehr auffallenden Abweichungen nimmt Jona[6]) Assoziation an. Die Moleküle sollen zum Teil zu Doppelmolekülen mit dem doppelten Moment zusammentreten, dabei das Gesetz der Massenwirkung befolgend.

Wenn letzteres der Fall ist, muß auch eine sehr beträchtliche Druckabhängigkeit von (1) für die betreffenden Gase vorhanden sein. Das spärliche Beobachtungsmaterial erlaubt aber zurzeit noch keine Prüfung.

---

[1]) L. Magri, Phys. ZS. **6**, 629, 1905; K. Tangl, Ann. d. Phys. **26**, 59, 1908; A. Occhialini und E. Bodareu, Ann. d. Phys. **42**, 67, 1913; A. Occhialini, Lincei Rend. (5) **22** [2], 482, 1913 und Nuov. Cim. (6) **7**, 108, 1914; E. Bodareu, Lincei Rend. (5) **22** [2], 480, 1913 und Nuov. Cim. (6) **7**, 165, 1914.

[2]) P. Phillips, Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 225, 1920.

[3]) W. C. Röntgen u. L. Zehnder, Wied. Ann. **44**, 49, 1891; W. C. Röntgen, ebenda **52**, 599, 1894.

[4]) Neuere Arbeiten: R. Ortway, Ann. d. Phys. **36**, 1, 1911; G. Falckenberg, ebenda **61**, 145, 1920.

[5]) P. Debye, Phys. ZS. **13**, 97, 1912; J. Kroó, ebenda **13**, 246, 1912; J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **27**, 757, 1914.

[6]) M. Jona, Phys. ZS. **20**, 14, 1919.

Aus der angeführten Arbeit von Ortway[1]) über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante geht übrigens hervor, daß die Diskrepanz zwischen der Debyeschen Formel (3) und den Beobachtungen sich auch bei Flüssigkeiten wie Äthyläther und Benzol vorfindet, denen man keine Assoziationsfähigkeit zuzuschreiben pflegt.

Auf den Annahmen, daß die Verschiebungselektronen an der Wärmebewegung teilnehmen und daß ihre Bindungsweise nicht rein quasielastisch ist, haben endlich Boguslawski[2]) und Czukor[3]) eine Theorie gegründet, die sowohl eine positive wie eine negative Einwirkung von Temperaturänderungen verständlich machen kann. Über den Einfluß des Druckes vermag sie aber ebensowenig wie die Debyesche Theorie Aufklärung zu geben.

§ 3. Grundlagen der vorliegenden Theorie. Wenn ein quasielastisch gebundenes Elektron von einem harmonischen Felde $\mathfrak{E}'$ erregt wird, so entsteht ein harmonisch veränderliches Moment $\mathfrak{p}$. Beschränken wir uns auf isotrope Bindung, so kann die Verknüpfungsgleichung auf die Form

$$H(\omega)\,\mathfrak{p} = \mathfrak{E}' \tag{4}$$

gebracht werden, worin $H(\omega)$ eine reelle oder komplexe Funktion der Frequenz ω ist. Nach der Lorentzschen Dispersionstheorie ist

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3}\frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{E}'} = \frac{4\pi}{3}\frac{N}{H(\omega)},$$

wenn $\mathfrak{P}$ den auf die Volumeinheit reduzierten Polarisationsvektor bedeutet.

Gibt es im Molekül mehrere schwingungsfähige Elektronen, so muß (5) entsprechend erweitert werden. Das geschieht nun zumeist schlechthin durch Beigabe eines Summenzeichens, ganz wie wenn die Elektronen voneinander unabhängig schwingen würden[4]):

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N \sum^{(j)} \frac{1}{H(\omega)}.$$

Derart verfährt auch Debye in der oben angeführten Arbeit.

Es ist aber klar, daß, wenn die Wechselwirkung der schwingenden Elektronen elektromagnetischer bzw. elektrostatischer Natur ist, auch ihre gegenseitige Entfernung in die Formeln Eingang finden muß.

---

[1]) R. Ortway, Ann. d. Phys. **36**, 1, 1911.
[2]) S. Boguslawski, Phys. ZS. **15**, 283, 1914.
[3]) K. Czukor, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 73, 1915.
[4]) Vgl. z. B. P. Drude, Winkelmanns Handbuch der Physik **6**, 1323, Leipzig 1906; H. A. Lorentz, Theory of Electrons, S. 149, 311, Leipzig 1916; D. A. Goldhammer, Dispersion und Absorption, S. 30, Leipzig 1913.

Es folgt dies z. B. aus den von Born[1]) und Oseen[2]) in ihren Theorien des natürlichen Drehungsvermögens entwickelten Dispersionsformeln. Ganz besonders hat aber Silberstein[3]) jene Tatsache betont.

Der erste Grundgedanke der vorliegenden Arbeit ist mithin der folgende: Infolge der elektrostatischen Koppelung der Elektronen hängen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante von den innermolekularen Entfernungen ab.

Das erregende Feld an einem Resonator setzt sich durch Superposition des von außen angelegten Feldes $\mathfrak{E}_0$ (bzw. der von außen einfallenden Welle) und der elektromagnetischen Felder aller vorhandenen Moleküle zusammen:

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 + \sum \operatorname{rot} \operatorname{rot} \frac{\mathfrak{p}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r}; \tag{6}$$

nur soll das Eigenfeld des Resonators ausgeschlossen werden. Die verwickelte Summe (6) kann aber im allgemeinen bedeutend vereinfacht werden, weil immer nur Mittelwerte zur Beobachtung gelangen und daher auch an (6) eine Mittelwertbildung vollzogen werden kann und muß.

Was hier vor allem Schwierigkeiten schafft, ist der Einfluß sehr benachbarter Moleküle, welche offenbar sehr starke, für uns gänzlich unkontrollierbare Felder erzeugen. Meistens werden die Schwierigkeiten dadurch beiseite geschoben, daß man um das Molekül eine Kugel legt, welche gegen die Wellenlänge klein sein soll, aber gleichwohl sehr viele Moleküle enthalten muß, und sodann annimmt, daß die Wirkung der Moleküle sich im Mittel kompensiert oder doch klein wird. So verfährt z. B. Lorentz an mehreren Orten, so Planck in seiner bekannten, molekular begründeten Dispersionstheorie. Auch abgesehen davon, daß die beiden Bedingungen einander unter Umständen zu widerstreiten scheinen, springt der artifizielle Charakter des Verfahrens in die Augen. Soll eine Oberfläche um das Molekül gelegt und sollen an sie physikalische Betrachtungen angeknüpft werden, so muß ihre Form aus der Natur des physikalischen Vorgangs erschlossen werden. In der Tat gibt es eine Fläche, welche unsere Anforderungen befriedigt, diejenige Fläche um ein jedes Molekül, in welcher die von dem Moleküle ausgehenden abstoßenden Kräfte groß genug werden, um das Weiterdringen anprallender Fremdmoleküle zu verhindern. Diese Fläche, welche naturgemäß im mathematischen Sinne

[1]) M. Born, Phys. ZS. **16**, 251, 1915; Ann. d. Phys. **55**, 177, 1918.
[2]) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **48**, 1, 1915.
[3]) L. Silberstein, Phil. Mag. **33**, 92, 215 u. 521, 1917; **37**, 396, 1919.

eher ein mehr oder weniger enges Raumgebiet zu nennen wäre, wollen wir die molekulare Wirkungsfläche σ nennen. Sie ist im allgemeinen keine Kugel, und der Einfluß der Moleküle zwischen ihr und der erwähnten größeren, sphärischen Fläche hebt sich im allgemeinen nicht heraus. An einem anderen Orte[1]) habe ich in der Tat unter Benutzung der Linearität der Schwingungsgleichung (4) nachgewiesen, daß es bei Betrachtung des Mittelwerts statthaft ist, die Summe über alle Moleküle durch ein gewisses Volumintegral zu ersetzen, das bis zur Wirkungsfläche zu erstrecken ist und das im allgemeinen nicht von der Form dieser Fläche unabhängig ist. Als erste Annäherung kann man setzen:

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E}_0 + \int\limits_{S(\sigma)} \operatorname{rot}\operatorname{rot} \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} \, d\,S, \tag{7}$$

worin $S(\sigma)$ das Volumen des Mediums außerhalb der Wirkungsfläche σ ist.

Der zweite Grundgedanke der vorliegenden Arbeit lautet sonach: Die erregende Kraft hängt von der Gestalt der molekularen Wirkungsfläche ab.

Es ist nicht zu verkennen, daß dieser Punkt bei aller Verschiedenheit betreffs der Struktur der Moleküle doch wenigstens eine gewisse Analogie mit der Wienerschen Theorie[2]) des Mischkörpers aufweist.

§ 4. Durchführung der Rechnungen. Es sei ein Stoff gegeben, dessen Moleküle je zwei Verschiebungselektronen in der Entfernung r_{12} tragen. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß diese betreffs Ladung und Bindungsweise einander gleich sind. Im Felde der erregenden Welle ist das System mit einem System aus zwei Resonatoren äquivalent, die miteinander in Wechselwirkung sind. Unter Berücksichtigung des elektromagnetischen Feldes des zweiten Resonators ergibt sich für den ersten Resonator die Schwingungsgleichung

$$H(\omega)\,\mathfrak{p}_1 = \operatorname{rot}_1\operatorname{rot}_1 \frac{\mathfrak{p}_2\left(t - \frac{r_{12}}{c}\right)}{r_{12}} + \int\limits_{S(\sigma)} \operatorname{rot}_1\operatorname{rot}_1 \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} \, d\,S + \mathfrak{E}_0, \tag{8}$$

und ebenso für den zweiten

$$H(\omega)\,\mathfrak{p}_2 = \operatorname{rot}_2\operatorname{rot}_2 \frac{\mathfrak{p}_1\left(t - \frac{r_{12}}{c}\right)}{r_{12}} + \int\limits_{S(\sigma)} \operatorname{rot}_2\operatorname{rot}_2 \frac{\mathfrak{P}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} \, d\,S + \mathfrak{E}_0. \tag{9}$$

---

[1]) R. Lundblad, Untersuchungen über die Optik der dispergierenden Medien, S. 84 u. ff. Diss. Uppsala 1920. Auch in Uppsala Universitets Årsskrift 1920.

[2]) O. Wiener, Leipz. Abh. **32**, 507, 1912.



Ist σ eine Kugel, so findet man[1]) in Übereinstimmung mit der Lorentzschen Theorie

$$\int\limits_{S(\sigma)} \operatorname{rot}\operatorname{rot}\frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS+\mathfrak{E}_0=\frac{4\pi}{3}\frac{n^2+2}{n^2-1}\mathfrak{P}. \tag{10}$$

Wenn σ eine andersartige Gestalt besitzt, so können die betreffenden Glieder z. B. in der Weise aufgefunden werden, daß man zum Ausdruck (10) das zwischen σ und einem umschließenden Kügelchen Γ erstreckte Integral

$$\int\limits_{\sigma}^{\Gamma} \operatorname{rot}\operatorname{rot}\frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}\,dS \tag{11}$$

hinzufügt. Wenn Γ klein neben der Wellenlänge ist, kann in (11) die Koppelung als elektrostatisch angesehen werden[2]):

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\frac{\mathfrak{P}\left(t-\frac{r}{c}\right)}{r}=\frac{1}{r^3}\left[\frac{3\,\mathfrak{r}.\mathfrak{r}\times\mathfrak{P}}{r^2}-\mathfrak{P}\right], \tag{12}$$

und (11) wird nur von der Form, nicht aber von der Größe der Wirkungsfläche abhängig. Das Problem reduziert sich dadurch auf das alte Problem, die elektrische Kraft in einer Höhlung innerhalb eines polarisierten Dielektrikums zu ermitteln.

Die genaue Gestalt der Wirkungsfläche in jedem Einzelfalle ist gegenwärtig noch unbekannt. Da die Moleküle nach der Wärmetheorie schnell rotierende Gebilde sind, dürften aber mehr oder weniger abgeplattete Formen der Wirkungsfläche die am häufigsten vorkommenden sein. Um eine mathematische Durchführung der Rechnungen ohne allzu langwierige Formeln zu ermöglichen, nehmen wir demgemäß an, daß die Wirkungsfläche ein abgeplattetes Rotationsellipsoid ist, in dessen Äquatorialebene der Vektor $\mathfrak{r}_{12}$ umläuft. In diesem Falle erhält (11) den Wert[3])

$$-\left\{\frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}+\mathfrak{L}_1.P\cos\vartheta+\mathfrak{L}_2.P\sin\vartheta\right\}.$$

Der Vektor $\mathfrak{L}_1$ hat dabei die Richtung der Rotationsachse und den Betrag

$$L_1=\frac{4\pi}{e^2}\left\{\sqrt{\frac{1}{e^2}-1}\ \arcsin e-1\right\}, \tag{13}$$

---

[1]) Vgl. z. B. C. W. Oseen, l. c.

[2]) Ich bezeichne, wie z. B. Marcolongo in seiner „Theoretischen Mechanik", das skalare Produkt durch $\times$, das vektorielle durch $\wedge$.

[3]) Vgl. z. B. J. C. Maxwell, Electricity and Magnetism, II. Art. 437, 2 nd edition, 1881.

während $\mathfrak{L}_2$ auf ihr senkrecht steht, in die durch Rotationsachse und Polarisationsvektor gebildete Ebene einfällt, und den Betrag

$$L_2 = \frac{2\pi}{e^2}\left\{(1-e^2) - \sqrt{\frac{1}{e^2}-1}\ \arcsin e\right\} \tag{14}$$

hat. ϑ ist der Winkel zwischen $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{L}_1$. In (13) und (14) ist e die Exzentrizität der generierenden Ellipse.

Die Gleichungen (8) und (9) lauten also endgültig:

$$H(\omega)\,\mathfrak{p}_1 = \frac{1}{r_{12}^3}\left[\frac{3\,\mathfrak{r}_{12}}{r_{12}^2}\cdot\mathfrak{r}_{12}\times\mathfrak{p}_2 - \mathfrak{p}_2\right] + \frac{4\pi\mathfrak{P}}{n^2-1} - \mathfrak{L}_1\,.\,P\cos\vartheta - \mathfrak{L}_2\,.\,P\sin\vartheta,$$

$$H(\omega)\,\mathfrak{p}_2 = \frac{1}{r_{12}^3}\left[\frac{3\,\mathfrak{r}_{12}}{r_{12}^2}\cdot\mathfrak{r}_{12}\times\mathfrak{p}_1 - \mathfrak{p}_1\right] + \frac{4\pi\mathfrak{P}}{n^2-1} - \mathfrak{L}_1\,.\,P\cos\vartheta - \mathfrak{L}_2\,.\,P\sin\vartheta.$$

Daraus ergibt sich unmittelbar durch Addition eine Gleichung zur Bestimmung des Moments $\mathfrak{p} = \mathfrak{p}_1 + \mathfrak{p}_2$ des ganzen Moleküls. Wenn wir setzen

$$\xi = \frac{1}{H(\omega)\,r_{12}^3}, \tag{15}$$

kann sie in der Form

$$(1+\xi)\,\mathfrak{p} = 3\,\xi\,.\,\frac{\mathfrak{r}_{12}\,.\,\mathfrak{r}_{12}\times\mathfrak{p}}{r_{12}^2} + \frac{2}{H}\left[\frac{4\pi\mathfrak{P}}{n^2-1} - \mathfrak{L}_1\,.\,P\cos\vartheta - \mathfrak{L}_2\,.\,P\sin\vartheta\right] \tag{16}$$

geschrieben werden.

Zur Auflösung dieser Gleichung muß zunächst $\mathfrak{r}_{12}\times\mathfrak{p}$ aufgefunden werden. Durch skalare Multiplikation mit $\mathfrak{r}_{12}$ bekommen wir aus (16):

$$(1-2\,\xi)\,\mathfrak{r}_{12}\times\mathfrak{p} = \frac{2}{H}\left\{\frac{4\pi\,\mathfrak{r}_{12}\times\mathfrak{P}}{n^2-1} - \mathfrak{r}_{12}\times\mathfrak{L}_2\,.\,P\sin\vartheta\right\}.$$

Ist ψ ein Azimutalwinkel, wie es die nebenstehende sphärische Fig. 1 zur Veranschaulichung bringt, so ist nach dem Seitenkosinusgesetz:

$$\mathfrak{r}_{12}\times\mathfrak{P} = r_{12}\,P\sin\vartheta\cos\psi;$$
$$\mathfrak{r}_{12}\times\mathfrak{L}_2 = r_{12}\,L_2\cos\psi.$$

Aus (16) folgt sodann

$$\mathfrak{p} = \frac{2}{(1+\xi)\,H}\left\{\frac{3\,\xi}{1-2\,\xi}\,P\sin\vartheta\cos\psi\left[\frac{4\pi}{n^2-1} - L_2\right]\frac{\mathfrak{r}_{12}}{r_{12}} + \left[\frac{4\pi\mathfrak{P}}{n^2-1} - \mathfrak{L}_1\,.\,P\cos\vartheta - \mathfrak{L}_2\,P\sin\vartheta\right]\right\}. \tag{17}$$

Nun ist

$$P = \frac{N}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\frac{\mathfrak{p}\times\mathfrak{P}}{P}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\psi.$$

Folglich nach (17):

$$P = \frac{2N}{(1+\xi)\,H}\left\{\frac{\xi}{1-2\,\xi}\left[\frac{4\pi}{n^2-1} - L_2\right]P + \left[\frac{4\pi}{n^2-1} - \frac{L_1+2L_2}{3}\right]P\right\}.$$

Unter der abkürzenden Bezeichnung

$$L = \frac{4\pi}{3} + L_2$$

also zum Schluß:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\frac{1}{N} = \frac{4\pi}{3}\cdot\frac{2}{H}\frac{1 - \xi}{(1 - \xi - 2\xi^2) + \frac{2\xi N L}{H}}. \tag{18}$$

Bei der Ableitung der letzten Gleichung ist die aus (13) und (14) entspringende Beziehung

$$L_1 + 2L_2 = -4\pi$$

berücksichtigt worden.

In dem folgenden Paragraphen werde ich die Aussagen der Formel (18) betreffs der Dispersion des Lichtes in einem einfachen Falle besprechen. Sodann soll die Druck- und Temperaturabhängigkeit von n bzw. ε erörtert werden.

Fig. 1.

§ 5. **Die Dispersion des Lichtes in Gasen.** In bezug auf die Dispersion des Lichtes ist unsere Theorie insofern eine phänomenologische, als die unbestimmt gebliebene Funktion $H(\omega)$ in erster Linie für die Dispersion maßgebend ist. Daß die Theorie nichtsdestoweniger auch in dieser Hinsicht interessante Einblicke in den physikalischen Vorgang gewährt, habe ich am angeführten Orte[1]) darzulegen versucht.

Wenn N klein ist (Gase unter nicht allzu großem Druck), vereinfacht sich die Gleichung (18) auf

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\cdot\frac{1}{N} = \frac{4\pi}{3}\cdot\frac{2}{H}\cdot\frac{1 - \xi}{1 - \xi - 2\xi^2}, \tag{19}$$

welche ersichtlich das Lorentz-Lorenzsche Gesetz als Grenzfall ($\xi = 0$) enthält.

Unter der an die klassische Elektronentheorie anknüpfenden Annahme, daß

$$H(\omega) = \frac{\mu}{e^2}(\omega_0^2 - \omega^2); \quad \frac{e}{\mu} = 1{,}76\cdot 10^7 \text{ (el.-magn.)},$$

stellt diese Gleichung eine Dispersionsformel dar, welche zwei verfügbare Konstanten ω_0 und r_{12} — die Eigenfrequenz und die Entfernung — enthält, und die demgemäß wenigstens prinzipiell eine Möglichkeit eröffnet, innermolekulare Entfernungen aus Dispersions-

[1]) R. Lundblad, l. c., S. 80 und 191; vgl. die angeführten Arbeiten von Silberstein.

messungen zu ermitteln. Sie ist indessen von ganz anderer Bauart als die für gewöhnlich benutzte Lorentz-Drudesche Formel

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{N}=\frac{C\lambda^2}{\lambda^2-\lambda_0^2}. \tag{20}$$

Unter der Voraussetzung, daß die Wasserstoffmolekel zwei und nur zwei Elektronen trägt, die an ihre Gleichgewichtslagen alle beide in derselben Art quasielastisch gebunden sind, wäre die Anwendung von (19) auf Wasserstoff gestattet. Aus den Messungen von Koch[1]) ergeben sich nach der Methode der kleinsten Quadrate die an sich sehr plausiblen Werte

$$\omega_0^2 = 8{,}208\,92 \,.\, 10^{32}; \quad r^{-3} = 9{,}3994 \,.\, 10^{23};$$
$$\lambda_0 = 6{,}58 \,.\, 10^{-6}; \quad r = 1{,}021 \,.\, 10^{-8}.$$

Es erhellt aus diesen Zahlen, daß die Ergebnisse unserer Formel betreffs der innermolekularen Entfernungen sich mit den gastheoretisch zu erwartenden Werten in bester Übereinstimmung befinden.

Die Abweichungen zwischen den beobachteten und den berechneten Brechungsindizes sind ferner nach (19) erheblich kleiner als nach (20), welche doch die gleiche Anzahl empirisch zu bestimmender Konstanten (C und λ_0) besitzt.

Die Messungen über die Dispersion bestätigen also die im obigen benutzte Auffassung über die Wechselwirkung der schwingenden Elektronen.

§ 6. **Die Temperatur- und Druckabhängigkeit.** Wir betrachten zuerst Gase (N klein). Der Brechungsindex ist alsdann durch (19) gegeben, und die Dielektrizitätskonstante ergibt sich aus derselben Formel, wenn man darin $\omega = 0$ setzt. Wenn wir der Kürze halber schreiben

$$Q(\omega) = \frac{1-\xi(\omega)}{1-\xi(\omega)-2\xi^2(\omega)}, \tag{21}$$

so ist:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{N}=\frac{4\pi}{3}\cdot\frac{2}{H(\omega)}\cdot Q(\omega); \tag{22}$$

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{N}=\frac{4\pi}{3}\cdot\frac{2}{H(0)}\cdot Q(0). \tag{23}$$

Die Gleichungen (22) und (23) weichen ersichtlich von den klassischen Formeln nur durch den Faktor Q ab. Dabei kommen die Werte

$$0 < \xi < 1/2 \tag{24}$$

allein in Betracht, denn für $\xi = 1/2$ wird das System instabil, weil dann die elektrostatischen Kräfte zwischen den Dipolen unter Um-

[1]) J. Koch, Ark. för Mat., Astr. och Fys. 8, Nr. 20, 1912.

ständen der quasielastischen Kraft gleich werden. Für das Intervall (24) ist der Faktor Q stets größer als 1. Die folgende Tabelle, welche seine Abhängigkeit von der Entfernung r_{12} in einem speziellen Falle ($\omega_0^2 = 8{,}2 \cdot 10^{32}$) erkennen läßt, zeigt gerade bereits auf den ersten

$\frac{\varepsilon}{S}$	$r_{12} \cdot 10^8$	$Q(0)$
0,00	∞	1,000
0,05	1,83	1,005
0,10	1,45	1,023
0,20	1,15	1,111
0,30	1,01	1,346
0,40	0,916	2,143
0,45	0,881	3,793

Blick, wie die Berücksichtigung der elektrostatischen Resonatorenkoppelung unerläßlich ist.

Die Dielektrizitätskonstante ist also eine Funktion der innermolekularen Abstände. Nur wenn das Molekül vollkommen starr ist, kann der Clausius-Mossottische Ausdruck konstant sein. Vergrößern sich hingegen die Entfernungen der Verschiebungselektronen, wenn die Drehgeschwindigkeit der Moleküle durch Wärmezufuhr erhöht wird, so muß jener Ausdruck mit wachsender Temperatur abnehmen. Man erkennt unmittelbar, daß zur Erklärung der Jonaschen Ergebnisse nur eine geringfügige Vergrößerung der bezüglichen innermolekularen Entfernungen notwendig ist.

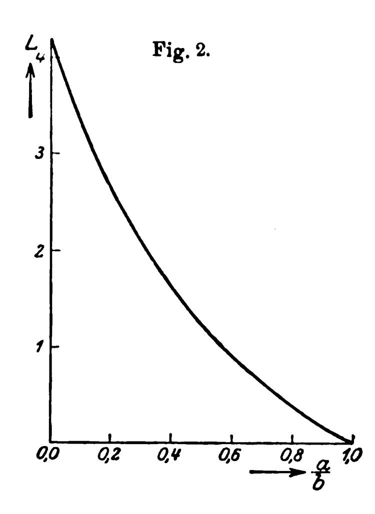


Fig. 2.

Ähnliche Aussagen gelten auch für die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex der Gase.

Wenden wir uns jetzt den Flüssigkeiten zu. Der Brechungsindex berechnet sich alsdann gemäß der ungekürzten Gleichung (18) und eine analoge Gleichung ergibt sich für die Dielektrizitätskonstante. Die Eigenschaften der Wirkungsfläche sind durch die Größe L zum Ausdruck gebracht worden. Zur besseren Übersicht ist L in seiner Abhängigkeit vom Achsenverhältnis a/b der Wirkungsfläche in Fig. 2 dargestellt. L ist für eine sphärische Wirkungsfläche gleich 0 und steigt sodann mit wachsender Exzentrizität bis

zum Grenzwert $\frac{4\pi}{3}$. Da das Glied $\frac{2NL}{H}$ demnach bei mäßigen Exzentrizitäten eine Größe von der Ordnung $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ ist, erkennt man sofort, daß dieses Glied, welches für Gase nur unerhebliche Beträge annimmt, hier gerade von der in Betracht zu ziehenden Größenordnung ist.

Es ist ferner gemäß (18) einleuchtend, daß Druckerhöhung eine Abnahme der Ausdrücke (1) und (2) bewirken muß, ganz wie es die Beobachtungen dargelegt haben. Nach den herkömmlichen Theorien, und ebenso nach der Theorie Debyes, könnte man durch Druckerhöhung den Ausdrücken $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ und $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ beliebig große Werte verschaffen. Im Gegenteil müssen sie nach (18) mit ins Unendliche wachsendem Druck einem endlichen Grenzwert zustreben.

Bei Temperaturerhöhung ändert sich im allgemeinen nicht nur N, sondern auch ξ und L. Dadurch entsteht je nach den Umständen ein positiver oder ein negativer Temperaturkoeffizient.

§ 7. Die Formeln von Wiener und Klein. Durch Umformung der Gleichung (18) folgt

$$\frac{n^2-1}{n^2+u}\,\frac{1}{N}=\frac{\frac{4\pi}{3}(1-\xi)-L\xi}{1-\xi-2\xi^2}\cdot\frac{2}{H}, \tag{25}$$

worin

$$u=\frac{2+\frac{3L}{4\pi}\cdot\frac{\xi}{1-\xi}}{1-\frac{3L}{4\pi}\frac{\xi}{1-\xi}}\;\because\;\frac{u+1}{u-2}=\frac{4\pi}{3L}\cdot\frac{1-\xi}{\xi}. \tag{26}$$

Die Zahl u ist ersichtlich immer > 2.

In seiner vorher angeführten Arbeit hat Wiener[1]) die Formel

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+u}\,\frac{1}{N}=\text{const}$$

abgeleitet. u ist die Wienersche Formzahl. Aus mehreren Zahlenzusammenstellungen in seiner Arbeit geht hervor, daß u wirklich größer als 2 herauskommt. Trotz des verschiedenen Ausgangspunktes konvergieren also die Wienersche Theorie und die im obigen entwickelten gegen ähnliche Schlußformeln.

Wenn man andererseits setzt

$$S=\frac{N'}{M}\cdot\frac{4\pi(1-\xi)}{1-\xi-2\xi^2}\cdot\frac{2}{H};\quad b=\frac{N'}{M}\cdot\frac{\frac{4\pi}{3}(1-\xi)-L\xi}{1-\xi-2\xi^2}\cdot\frac{2}{H},$$

[1]) O. Wiener, l. c.; auch Leipz. Ber. **62**, 256, 1910.

worin M das Molekulargewicht und N' die Zahl der Moleküle pro Mol ist, so kann (18) auch auf die Form

$$(n^2 - 1)(v - b) = S \quad \text{bzw.} \quad (\varepsilon - 1)(v - b) = S$$

gebracht werden. v ist das spezifische Volumen. Die letzte Formel ist von Klein[1]) empirisch aufgefunden worden. Nur legt dieser Forscher des weiteren die Temperaturabhängigkeit von b und S folgendermaßen fest:

$$b = \text{const}; \quad S = \frac{A}{T}; \quad A = \text{const}.$$

§ 8. Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex von Flüssigkeitsgemischen. Es sei eine Mischung aus k Flüssigkeiten gegeben. Die Zahl der Moleküle i-ter Gattung sei N_i pro cm³. Dann ist

$$P = \sum_1^{k}{}^{(i)} \frac{N_i}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\mathfrak{p}_i \times \mathfrak{P}}{P} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\psi,$$

und der Brechungsindex kann in der nämlichen Art wie in § 4 ermittelt werden. Man findet

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\sum_1^{k}{}^{(i)} \frac{2 N_i (1 - \xi_i)}{H_i (1 - \xi_i - 2\xi_i^2)}}{1 + \sum_1^{k}{}^{(i)} \frac{2 \xi_i N_i L_i}{H_i (1 - \xi_i - 2\xi_i^2)}}. \tag{27}$$

Vorausgesetzt, daß L_i in der Mischung den gleichen Betrag wie in der reinen Flüssigkeit i besitzt, kann (27) durch lauter meßbare Größen ausgedrückt werden. Wir setzen zur Abkürzung

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\varrho}$$

und verstehen unter $p_1, p_2 \ldots$ die Gewichtsteile der Komponenten. Die auf die Mischung bezüglichen Größen seien ferner durch den Index m ausgezeichnet, die auf die ungemischten Komponenten bezüglichen Größen durch f oder g, je nachdem sie an der Substanz in flüssigem oder gasförmigem Zustande gemessen werden sollen. Die Gleichung (27) kann alsdann, wie man ohne Schwierigkeit findet, folgenderweise geschrieben werden:

$$R_m = \frac{\sum_1^{k}{}^{(i)} p_i R_{ig}}{1 + \varrho_m \sum_1^{k}{}^{(i)} p_i \frac{R_{ig} - R_{if}}{\varrho_{if} R_{if}}}. \tag{28}$$

---

[1]) O. Klein, Medd. Vet. Akad. Nobelinst. **3**, Nr. 24, 1918.

Da R_g und R_f im allgemeinen nicht bei der gleichen Temperatur gemessen worden sind, kann diese Formel nicht genau geprüft werden. Sie scheint zwar besser als die Lorentzsche Mischungsformel zu stimmen, gewährt aber doch keine befriedigende Darstellung der Beobachtungen. Dies kann gleichwohl nicht wundernehmen, denn die Annahme der Konstanz der Größe L_t besagt, daß die zwischen zwei verschiedenartigen Molekülen A und B tätigen Kräfte qualitativ und quantitativ den zwischen zwei Molekülen A oder zwei Molekülen B vorhandenen Kräften gleich wären, was natürlicherweise im allgemeinen nicht erfüllt ist.

Für kleine Dichten (Gase) geht (28) in die Lorentzsche Mischungsformel über.

§ 9. Gültigkeitsbereich und Entwickelungsmöglichkeiten der Theorie. Um die physikalischen Vorstellungen nicht durch eine allzu weitläufige Mathematik zu verschleiern, habe ich im obigen ein stark schematisiertes Molekülmodell den Ausführungen zugrunde gelegt. Um eine möglichst umfassende Theorie zu erhalten, müßten die folgenden Verallgemeinerungen durchgeführt werden.

1. Aus theoretischen Gründen ist zu erwarten, daß die Debyeschen Dipole bei mehreren Molekülarten vorhanden sein sollen. Ihr Einfluß besteht erstens darin, daß sie sich im Felde teilweise einstellen und so ein Debyeglied [vgl. Gl. (3)] herbeiführen, zweitens darin, daß sie infolge ihres elektrostatischen Feldes die Wirkungsfläche mitbestimmen. Wahrscheinlich sind auch andere Kräfte als die elektrostatischen zwischen den Molekülen wirksam. Die explizite Berücksichtigung der Debyeschen Kraftfelder allein für sich scheint mir deshalb gegenwärtig zwecklos. Implizite sind sie bereits durch die Einführung der Wirkungsfläche berücksichtigt.

2. Die Formeln sind absichtlich auf den verhältnismäßig einfachen Fall dielektronischer Substanzen beschränkt worden. Ich habe indessen die Rechnungen auch für Stoffe mit drei Resonatoren durchgeführt, ohne jedoch irgendwie erhebliche Abänderungen zu erhalten. Die formale Durchführung der Rechnungen bleibt auch für eine beliebige Anzahl der Resonatoren möglich [1]), obgleich die mathematische Arbeit mit steigender Resonatorenzahl sehr schnell anwächst.

3. Wie erwähnt, ist die Gleichung (7) nur eine erste Annäherung. Die Gültigkeitsbedingungen dieser Formel habe ich in meiner vorher angeführten Arbeit [2]) erörtert. (Alle Volumelemente außerhalb der

[1]) M. Born, Ann. d. Phys. **55**, 177, 1918; A. Landé, ebenda **56**, 225, 1918.
[2]) R. Lundblad, l. c., S. 88—91.

Wirkungsfläche des betrachteten Moleküls sollen ebenso oft von Fremdmolekülen besetzt werden usw.) Selbst wenn diese Bedingungen nicht befriedigt sind, kann man gleichwohl manchmal die Gleichungen formal auf die Gestalt (7) bringen. Während die Annahmen über die Wechselwirkung der Resonatoren desselben Moleküls für die Theorie fundamental sind, könnte der Ansatz über die Wechselwirkung zwischen den Resonatoren und dem umgebenden Medium demgemäß durch mehrere andersartige ersetzt werden; nur muß die erregende Kraft von der Orientierung des Moleküls abhängig sein. Es sei ferner bemerkt, daß bei der exakten Behandlung des allgemeinsten Falles auch Glieder mit höheren Potenzen in N erscheinen [1]). Die Beobachtungen von Phillips deuten vielleicht das Vorhandensein derartiger Glieder an. Zur Ergänzung dieser noch ganz vereinzelten Beobachtungsreihe wären weitere experimentelle Untersuchungen sehr erwünscht. Erst wenn solche vorliegen, ist es wohl an der Zeit, in ausführlicherer Weise auf die obige Theorie zurückzukommen.

§ 10. Zusammenfassung. In dem vorliegenden Aufsatz wurde das Verhalten isotroper Flüssigkeiten und Gase im elektrostatischen und optischen Felde untersucht unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der Elektronen im selben Molekül und der Wechselwirkung zwischen diesen Elektronen und den Elektronen der umgebenden Moleküle. Es stellte sich dabei heraus, daß die Gestalt der molekularen Wirkungsfläche von besonderer Bedeutung ist. Die Durchrechnung führte zu einer Formel, welche die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und des Brechungsindex darzustellen vermag. Diese Formel ermöglicht auch, wenigstens in einzelnen Fällen, die Ermittelung innermolekularer Entfernungen durch Dispersionsmessungen. Auf Wasserstoff angewandt, ergab sie für den Abstand zwischen den Dispersionselektronen den Wert $r = 1{,}021 \cdot 10^{-8}$ in guter Übereinstimmung mit den gastheoretischen Ergebnissen.

Uppsala, Mai 1921.

---

[1]) R. Lundblad, l. c., S. 159—168.

Zur Theorie der Gasentartung.

Von **Heinrich Mache.**

(Eingegangen am 24. Mai 1921.)

Im folgenden soll festgestellt werden, was die Thermodynamik allein über die Zustandsgleichung der Gase bei sehr tiefen Temperaturen auszusagen vermag. Diesen Betrachtungen legen wir die einzige Annahme zugrunde, daß für das entartete Gas der Spannungskoeffizient und die spezifische Wärme dieselbe Temperaturabhängigkeit aufweisen, daß also diese beiden Größen bei bestimmter Dichte einander proportional sind. Zur Begründung dieser Annahme werde zunächst folgendes angeführt:

Es hat Grüneisen schon 1908 aus den Versuchen an Metallen abgeleitet, daß thermischer Ausdehnungskoeffizient und spezifische Wärme bei konstantem Druck in einem von der Temperatur nahezu unabhängigen Verhältnis stehen. Diesen überraschenden Befund konnte er dann in seiner sich an die Theorie von Mie anlehnenden Theorie des einatomigen festen Körpers begründen[1]), also unter der Annahme von Potenzgesetzen für die Abstoßung und Anziehung der Atome. Es handelt sich hierbei um eine Gesetzmäßigkeit, die nur bei tiefen Temperaturen strenge gilt, hingegen bei mittleren oder gar hohen Temperaturen nur eine Annäherung darstellt. Die Gase zeigen nun bei tiefen Temperaturen mit Verschwinden der Rotationsenergie das Verhalten einatomiger Gase. Bei den einatomigen Gasen ist aber für einen bestimmten Druck diese Proportionalität zwischen Ausdehnungskoeffizienten und spezifischer Wärme bei konstantem Druck auch bei den höchsten Temperaturen genau erfüllt und so scheint es um so zulässiger, sie auch bei den tiefsten Temperaturen anzunehmen, wo nach Nernst das Gas unter gewissen Voraussetzungen einem festen Körper ähnlich wird. Die wichtigste Stütze für unsere Annahme werden wir aber erst im folgenden kennen lernen.

Zunächst wollen wir die Aggregatform des Körpers noch offen lassen und nur untersuchen, was die Thermodynamik über einen jeden Körper auszusagen gestattet, für den ein derartiger Zusammenhang besteht. Nur wollen wir hierbei wegen der einfacheren Form, welche die Gleichungen annehmen, nicht die Proportionalität zwischen Ausdehnungskoeffizienten und spezifischer Wärme bei konstantem Druck, sondern die zwischen Spannungskoeffizienten und spezifischer Wärme

---

[1]) Ann. d. Phys. **26**, 393, 1908; **39**, 257, 1912

bei konstantem Volumen zugrunde legen. Für das einatomige Gas im nicht entarteten Zustand bestehen beide Proportionalitäten in aller Strenge. Für den festen Körper ist wohl weder der Spannungskoeffizient $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ noch die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v unmittelbar zu messen, doch folgt aus dem Nernstschen Wärmesatz, daß bei sehr tiefen Temperaturen die Proportionalität zwischen $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ und c_p auch die zwischen $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ und c_v bedingt. Wir setzen also

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \psi c_v,$$

wo ψ eine reine Volumfunktion bedeutet, und untersuchen die thermodynamischen Konsequenzen dieser Annahme. Diese Folgerungen wurden auf anderem Wege von Grüneisen bereits größtenteils gezogen. Der Kürze des Ausdrucks zuliebe soll ein Körper, der unsere Grundannahme erfüllt, ein Grüneisenscher Körper genannt werden.

Zunächst wollen wir beweisen, daß sich aus dieser Annahme die spezifische Wärme c_v als Funktion eines einzigen Argumentes $\frac{T}{\Theta}$ ergibt, wo Θ eine reine Volumfunktion bedeutet, die aus der Volumfunktion ψ ohne weiteres zu berechnen ist.

Wir benutzen hierzu die bekannte, den ersten und zweiten Hauptsatz vereinigende Beziehung

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v.$$

Schreiben wir $c_v = f(T, v)$, so ergibt sich aus unserer Annahme als zu befriedigende Differentialgleichung:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = T\psi\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v \quad \text{oder} \quad \frac{1}{T}\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T - \psi\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = 0.$$

Um die Integration durchzuführen, multiplizieren wir mit $\left(\frac{\partial v}{\partial f}\right)_T$. Das gibt:

$$\frac{1}{T} - \psi\left(\frac{\partial v}{\partial f}\right)_T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = 0.$$

Andererseits folgt aus

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v dT$$

für $df = 0$, also $f = \text{const}$:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial f}\right)_T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_f$$

So erhält man

$$\frac{1}{T} + \psi\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_f = 0 \quad \text{oder} \quad \left[\frac{dT}{T} + \psi dv\right]_f = 0$$

und durch Integration:

$$Te^{\int \psi dv} = K.$$

Da die Integration bei konstantem f ausgeführt wurde, so bedeutet die Integrationskonstante K eine unbestimmte Funktion φ von $f = c_v$. Es ist also

$$Te^{\int \psi dv} = \varphi(c_v),$$

oder nach c_v aufgelöst:

$$c_v = CF\left(Te^{\int \psi dv}\right) = CF\left(\frac{T}{\Theta}\right).$$

Hierin ist C eine reine Konstante, die wir natürlich auch zur Funktion schlagen könnten, die aber jedenfalls auftritt, wie ein Blick auf die zu erfüllende Differentialgleichung zeigt.

Hiermit ist bewiesen, daß für einen Grüneisenschen Körper c_v eine Funktion eines einzigen Argumentes $\frac{T}{\Theta}$ ist und daß die Volumfunktion Θ mittels der Formel

$$\Theta = e^{-\int \psi dv}$$

aus der Volumfunktion ψ berechnet werden kann. Es ist dann auch

$$\psi = -\frac{\Theta'}{\Theta},$$

wo Θ' die Ableitung der Funktion Θ bedeutet.

Daß unsere Annahme nicht nur hinreicht, um zu diesem Ausdruck für die spezifische Wärme zu führen, daß sie vielmehr hierzu auch notwendig ist, erkennt man leicht durch Einsetzen in die Differentialgleichung, was zur Grundannahme zurückführt. Man erhält zwar zunächst

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \psi c_v + \chi,$$

wo die Integrationskonstante χ eine zweite Volumfunktion darstellt; doch muß χ nach dem Nernstschen Wärmesatz gleich Null sein. Die Annahmen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \psi c_v \quad \text{oder} \quad c_v = CF\left(\frac{T}{\Theta}\right)$$

definieren also in gleicher Weise den Grüneisenschen Körper.

Wir haben aber damit zugleich eine kräftige Stütze für unsere Annahme selbst gewonnen; denn die Tatsache, daß die quanten-

theoretischen Formeln von **Einstein** oder **Debye** für die spezifische Wärme der festen Körper bei tieferen Temperaturen, die mit der Erfahrung so ausgezeichnet stimmen, c_v ebenfalls als reine Funktion eines einzigen Argumentes $\frac{T}{\Theta}$ darstellen, legt es nahe, anzunehmen, daß die spezifische Wärme der Gase bei tiefsten Temperaturen in ähnlicher Weise darstellbar ist.

Sehr einfach ist nun die thermodynamische Bedeutung des Ausdruckes $\frac{T}{\Theta}$.

Aus der allgemeinen, ebenfalls den ersten und zweiten Hauptsatz vereinigenden Beziehung

$$dq = c_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv \quad \text{oder} \quad dq = c_v[dT + T\psi dv]$$

ergibt sich für $dq = 0$, also für die Adiabate,

$$\frac{dT}{T} + \psi dv = 0$$

oder integriert

$$Te^{\int \psi dv} = \frac{T}{\Theta} = \text{const.}$$

Es ist also $\frac{T}{\Theta} = \text{const}$ die Gleichung der Adiabate eines jeden Körpers, für den unsere Grundannahme zu Recht besteht. Da zudem für einen festen Wert von $\frac{T}{\Theta}$ natürlich auch c_v einen festen Wert hat, können wir schließen, daß auf der Adiabate des **Grüneisen**schen Körpers sich c_v nicht ändert.

Die Entropie eines solchen Körpers ist:

$$s = \int_0^T \frac{c_v dT}{T} = \int_0^{\frac{T}{\Theta}} \frac{CF\left(\frac{T}{\Theta}\right)}{\frac{T}{\Theta}} d\left(\frac{T}{\Theta}\right),$$

also ebenso wie die spezifische Wärme eine reine Funktion des Argumentes $\frac{T}{\Theta}$. Es ist dann auch umgekehrt $\frac{T}{\Theta} = f(s)$ und

$$f(s)\, ds = \frac{T}{\Theta}\frac{dq}{T} = \frac{dq}{\Theta}$$

ein exaktes Differential, d. h. es ist hier auch die reine Volumfunktion Θ ein integrierender Divisor des inexakten Wärmedifferentials dq. Daß Θ die Dimension einer Temperatur hat, wurde von **Debye** bemerkt. Er nennt sie die „charakteristische Temperatur" des Körpers.

Ehe wir diese Betrachtungen auf das Gas anwenden, müssen wir noch die Energie und die Zustandsgleichung des Grüneisenschen Körpers entwickeln.

Aus

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = CF\left(\frac{T}{\Theta}\right)$$

folgt:

$$u = \int_0^T c_v dT + \lambda = C\int_0^T F\left(\frac{T}{\Theta}\right) dT + \lambda = C\Theta \int_0^{\frac{T}{\Theta}} F\left(\frac{T}{\Theta}\right) d\left(\frac{T}{\Theta}\right) + \lambda$$

oder:

$$u = C\Theta\Phi\left(\frac{T}{\Theta}\right) + \lambda.$$

Hierin ist die Ableitung der Funktion Φ nach ihrem Argument $\left(\frac{T}{\Theta}\right)$ gleich F und λ eine unbestimmte Funktion des Volumens, welche den von der Temperatur unabhängigen Teil der inneren Energie bezeichnet. Der von der Temperatur abhängige erste Summand der Energie wird für $T = 0$ gleich Null, da $\int_0^T c_v dT$ für $T = 0$ gleich Null wird. Es ist also Φ jedenfalls eine Funktion, die ebenso wie F beim absoluten Nullpunkt gegen Null abnimmt, was wir uns für das Weitere anmerken.

Die thermodynamische Zustandsgleichung eines beliebigen Körpers lautet:

$$p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v.$$

In unserem Falle ist

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -CT\frac{\Theta'}{\Theta}F + C\Theta'\Phi + \lambda' \text{ und } T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = T\psi c_v = -T\frac{\Theta'}{\Theta}CF.$$

Das gibt als Zustandsgleichung des Grüneisenschen Körpers:

$$p + \lambda' = -C\Theta'\Phi = C\psi\Theta\Phi\left(\frac{T}{\Theta}\right).$$

Für das ideale Gas ist nun $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}$, und für das einatomige $c_v = \frac{3}{2}R$, beides bei höherer Temperatur. Aber der Quotient aus beiden Größen hat nach unserer Grundannahme einen von der Temperatur ganz unabhängigen Wert, gilt also auch für die tiefsten Temperaturen. Das deckt sich nach dem Obigen auch völlig mit der

Voraussetzung, daß die spezifische Wärme der Gase bei den tiefsten Temperaturen durch eine Funktion von $\frac{T}{\Theta}$ darstellbar ist. Wir setzen also:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{2}{3\,v}\,c_v, \quad \text{d. h.} \quad \psi = \frac{2}{3\,v}.$$

Es wird dann

$$\Theta = e^{-\int \psi\, d v} = A v^{-2/3},$$

wo A eine reine Konstante bezeichnet. In der Tat ist $\frac{T}{\Theta} = \text{const}$ oder $T v^{2/3} = \text{const}$ die bekannte Gleichung der Adiabate des einatomigen Gases. Wir müssen aber aus unserer Grundannahme den Schluß ziehen, daß eben diese Adiabatengleichung unverändert auch bei den tiefsten Temperaturen gilt. Dasselbe können wir auch für die Gleichung der Adiabate in der Tp- und der vp-Fläche annehmen, da für das einatomige Gas auch zwischen $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ und c_p Proportionalität besteht und wir wohl berechtigt sind, die Gültigkeit dieser Proportionalität im ganzen Entartungsgebiet ebenfalls vorauszusetzen, um so mehr, als sie für die allertiefsten Temperaturen sich als Folge unserer Grundannahme und des Nernstschen Wärmesatzes darstellt. Es ist nicht anzunehmen, daß sie im Zwischengebiet nicht besteht. Die oben durchgeführten Rechnungen und Schlüsse lassen sich dann mit entsprechender Abänderung, aber in sonst ganz ähnlicher Weise wiederholen.

Während also die Isotherme entartet, behalten die Adiabatengleichungen ihre Gültigkeit. Aber natürlich hat hier der Exponent $^2/_3$ nicht mehr die einfache Bedeutung $\frac{c_p}{c_v} - 1$. Wohl hat c_v auf jeder Adiabate einen festen Wert, aber dieser Wert ist um so kleiner, auf je tieferer Adiabate wir uns befinden, d. h. je größer die Dichte und je niedriger die Temperatur ist, von der wir bei der adiabatischen Entspannung ausgehen. Das zeigen die Versuche Nernsts am komprimierten Wasserstoff, wo bei 55 Atm. Druck und 18° abs. $c_v = 2{,}70$ gefunden wurde. Auf je tiefere Adiabaten wir fortschreiten, desto mehr nähert sich c_v der Null und der Quotient $\frac{c_p}{c_v}$ der Eins, also den Grenzwerten, die nach dem Nernstschen Wärmesatz beim absoluten Nullpunkt erreicht würden. Hingegen bleiben die Gleichungen der Adiabate ungeändert.



Setzen wir den Wert von ψ in die Zustandsgleichung ein, so ergibt sich zunächst:

$$p + \lambda' = C \frac{2}{3v} \Theta \Phi \left(\frac{T}{\Theta} \right),$$

wo $\Theta = A v^{-2/3}$ ist.

Wir wollen sehen, was sich über die in ihr enthaltenen, als Integrationskonstanten aufgetretenen Größen und Funktionen λ', C und Φ aussagen läßt:

Da die Gleichung für höhere Temperaturen in die gewöhnliche Gasgleichung übergehen muß, können wir schließen, daß λ' für höhere Temperaturen gegenüber dem Ausdruck auf der rechten Seite so klein wird, daß es vernachlässigt werden kann; daß, gleichfalls für höhere Werte von T, die Funktion Φ gleich $\frac{T}{\Theta}$ wird, während sie, wie früher bemerkt wurde, für $T = 0$ gleich Null werden muß; daß $C = \frac{3}{2} R$ ist, also den Wert hat, den c_v für höhere Temperaturen annimmt.

Endlich bestimmt sich λ' aus der Bemerkung, daß die Gleichung für $\frac{T}{\Theta} = \text{const}$ in die Gleichung der Adiabate $p v^{5/3} = \text{const}$ übergehen muß. Es folgt daraus $\lambda' = -\frac{B}{v} \Theta$, wo B eine reine Konstante bedeutet, so daß wir als Zustandsgleichung des entarteten Gases den Ausdruck erhalten:

$$p - \frac{B}{v} \Theta = \frac{R}{v} \Theta \Phi \left(\frac{T}{\Theta} \right),$$

wo $\Theta = A v^{-2/3}$ ist.

Es sei übrigens erwähnt, daß sich λ' auch aus der Bemerkung ergibt, daß nach dem Nernstschen Wärmesatz $\left[ds = \frac{dq}{T} = 0 \right]$ die Nullpunktsisotherme zugleich eine Adiabate ist, daß also für $T = 0$, wo der Ausdruck auf der rechten Seite verschwindet, die Gleichung zur Adiabatengleichung werden muß.

Setzen wir schließlich, rein provisorisch, für die Funktion Φ denjenigen Ausdruck ein, der sich ergibt, wenn man die spezifische Wärme des Gases gleich der halben spezifischen Wärme des einatomigen festen Körpers gemäß der Einsteinschen Formel annimmt, so wird:

$$p - \frac{B}{v} \Theta = \frac{R}{v} \Theta \frac{1}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1}.$$

Jedenfalls ist die Wahl dieser Funktion im Einklang mit der an sie zu stellenden Forderung, daß sie für $T = 0$ gleich Null und für großes T gleich $\frac{T}{\Theta}$ wird.

Nernst findet aus molekularmechanischen Betrachtungen und unter gewissen Annahmen, welche das Verhalten der Dämpfe bei tiefsten Temperaturen betreffen, die Zustandsgleichung

$$p = \frac{R}{v} \Theta \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}},$$

wobei $\Theta = A v^{-2/3}$, also genau dieselbe Volumfunktion ist, wie sie sich aus unserer Grundannahme ergeben hat[1]). Schreibt man diese Gleichung noch in der Form

$$p - \frac{R}{v} \Theta = \frac{R}{v} \Theta \frac{1}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1},$$

so erkennt man, daß sie vollkommen dem entspricht, was die vorgehenden rein thermodynamischen Betrachtungen erwarten lassen. Speziell ergibt sich auch aus ihr die Gültigkeit der Adiabatengleichungen des einatomigen Gases im ganzen Temperaturgebiet der Gasentartung. Die Konstanten A und B, die Nernst aus quantentheoretischen Betrachtungen ermittelt, bleiben thermodynamisch unbestimmt.

Die Folgerung, daß die Adiabaten nicht entarten, legt eine experimentelle Prüfung der adiabatischen Kompressibilität im Entartungsgebiet nahe, die bei Wahl eines amorphen Gefäßmaterials (Glas), dessen Wärmeleitung bei tiefsten Temperaturen sehr gering wird, nicht aussichtslos erscheint. Grundsätzlich einfach erscheint auch die Bestimmung des Quotienten $\frac{c_p}{c_v}$; denn aus

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{2}{3v} c_v \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{2}{5p} c_p$$

ergibt sich

$$\frac{c_p}{c_v} = -\frac{5}{3} \frac{p}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

also die Möglichkeit der Bestimmung dieser Größe durch Beobachtung der isothermen Kompressibilität allein.

Wien, Physik. Lab. d. Techn. Hochschule, im Mai 1921.

1) „Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes", Halle 1918, S. 168.

Die Rotverschiebung im Sonnenspektrum.

Von **F. A. Schulze.**

(Eingegangen am 25. Mai 1921.)

Vor kurzem hat L. Grebe[1]) in dieser Zeitschrift einen sehr wichtigen Beitrag zu der viel umstrittenen Frage nach dem Vorhandensein der von der Einsteinschen Gravitationstheorie geforderten Rotverschiebung im Sonnenspektrum geliefert, indem er zeigte, daß durch Vergleichung der Lage von 100 aufeinanderfolgenden Linien der Stickstoffbande 3883 im Sonnenspektrum gegen deren Lage im irdischen Spektrum im Mittel sich eine Rotverschiebung ergibt, die gerade den von der Einsteinschen Theorie geforderten Betrag hat. Er wurde dabei von der Überlegung geleitet, daß die nach dem Zufall verteilten Störungsfehler bei Benutzung sämtlicher Linien eines linienreichen Spektrums bei der Mittelbildung herausfallen werden.

Bei der fundamentalen Wichtigkeit dieses Gegenstandes schien es mir von Interesse, auf das von Grebe mitgeteilte Zahlenmaterial die Formeln anzuwenden, die von Franz Richarz und Ernst Neumann[2]) in Erweiterung von Überlegungen von F. R. Helmert[3]) für das Maß des Verdachtes auf systematische Fehler in Beobachtungsreihen aufgestellt sind, die zur Prüfung einer aus theoretischen Gründen vermuteten Beziehung benutzt werden.

Es sei nur kurz die Grundlage dieser Überlegungen angegeben. Es seien ε_i die Abweichungen der beobachteten Werte der Reihe von dem zu prüfenden Wert A, die „Fehler"; ihre Zahl sei n. Es wird nun eine zunächst beliebige Funktion $\mathfrak{F} = F(\varepsilon)$ dieser Fehler verglichen mit dem Mittelwert $\overline{F}$, den $F(\varepsilon)$ annehmen würde, wenn man diese Reihe von Beobachtungen unendlich oft wiederholte.

Je nachdem nun die Differenz $\mathfrak{D} = |\mathfrak{F} - \overline{F}|$ größer oder kleiner ist als der Gaußsche mittlere Fehler M, der bei den unendlich vielen gedachten Bestimmungen von $F(\varepsilon)$ zu erwarten ist, soll nach F. R. Helmert ein Verdacht auf einen systematischen Fehler vorhanden oder nicht vorhanden sein.

F. Richarz und E. Neumann erweitern dieses Entscheidungsmerkmal über das Vorliegen eines Verdachtes zu einer quantitativen

---

[1]) L. Grebe, ZS. f. Phys. 4, 105, 1921.

[2]) Franz Richarz und Ernst Neumann, Marburger Universitätsprogramm 1909; siehe auch F. Richarz, ZS. f. phys. Chem. 86, 682 ff., insbes. 714 ff., 1914.

[3]) F. R. Helmert, Berl. Ber. 1905, S. 594.

Angabe über das Maß des Verdachtes, indem sie vorschlagen, „die Wahrscheinlichkeit 𝔙 dafür, daß die Abweichung eines F-Wertes vom Mittelwert $\bar{F}$ kleiner als die beobachtete Abweichung 𝔇 ausfällt, als ein Maß für den Verdacht anzusehen, den man dem zu prüfenden Werte A oder seiner experimentellen Prüfung entgegenzubringen hat".

Im Anschluß an Helmert werden die Formeln für dieses Verdachtsmaß für folgende fünf Funktionen F entwickelt:

I. Die Fehlersumme $F(\varepsilon) = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i$.

II. Die Differenz zwischen der Summe der Quadrate der positiven und negativen Fehler:

$$F(\varepsilon) = \sum_{1}^{p} \varepsilon_{+}^{2} - \sum_{1}^{n-p} \varepsilon_{-}^{2} \quad \left(\begin{array}{ll} p & \text{Anzahl der positiven Fehler} \\ n-p & \text{,, ,, negativen ,,} \end{array}\right).$$

III. Die Abbesche Funktion:

$$F(\varepsilon) = Q - \frac{q}{2}, \text{ wo } Q = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^2 \text{ und } q = \sum_{i=1}^{n} (\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1})^2 (\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_1).$$

IV. Die Vorzeichensumme der Fehler.

V. Die Anzahldifferenz von Zeichenfolgen und -wechseln.

Es wurde als theoretisch zu erwartende Rotverschiebung mit $\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2{,}08 \cdot 10^{-6}$ und $\lambda = 3865$ Å.-E. $\Delta\lambda = 0{,}0080$ Å.-E. angenommen, so daß mit Berücksichtigung der Korrektur von 0,019 Å.-E. nach St. John[1]) als theoretischer Wert der Rotverschiebung der Wert 0,061 Å.-E. zugrunde gelegt wurde.

Mit $\mathfrak{V}_I$, $\mathfrak{V}_{II}$, $\mathfrak{V}_{III}$, $\mathfrak{V}_{IV}$, $\mathfrak{V}_V$ seien die nach den angegebenen fünf Funktionen F aus den von F. Richarz und E. Neumann angegebenen Formeln berechneten Werte des Verdachtsmaßes 𝔙 bezeichnet. Die Rechnung ergab

$$\left.\begin{array}{ll} \mathfrak{V}_I & = 0{,}115 \\ \mathfrak{V}_{II} & = 0{,}070 \\ \mathfrak{V}_{III} & = 0{,}050 \\ \mathfrak{V}_{IV} & = 0{,}236 \\ \mathfrak{V}_V & = 0{,}383 \end{array}\right\} \text{Mittelwert } \mathfrak{V} = 0{,}171.$$

Da 𝔙 als eine Wahrscheinlichkeit definiert ist, bedeutet $\mathfrak{V} = 0$ vollständige Übereinstimmung, $\mathfrak{V} = 1$ vollständige Disharmonie zwischen Theorie und Beobachtung.

1) Siehe L. Grebe, l. c., S. 109.

Das Ergebnis läßt sich also mit F. Richarz und E. Neumann [1]) so aussprechen:

Die Wahrscheinlichkeit, daß selbst bei rein zufälligen Fehlereinflüssen die Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Wert und den Beobachtungen eine noch bessere ist, beträgt nur etwa 0,17.

Das Verdachtsmaß ist also außerordentlich klein. Nach Helmert würde ein Verdacht auf systematische Fehler erst vorliegen, wenn $\mathfrak{V}$ mindestens den Wert 0,683 hat. Mit anderen Worten: Die Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit der Theorie ist sehr groß.

Berechnet man andererseits in derselben Weise das Verdachtsmaß unter der Annahme, daß die Verschiebung den Wert Null haben soll, daß also der Einsteineffekt nicht existiert, so daß also nur der obige Wert —0,0019 Å.-E. als Verschiebung beobachtet werden sollte, so ergeben sich folgende Werte für das Verdachtsmaß $\mathfrak{V}$:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{V}_I &= 1{,}000 \\ \mathfrak{V}_{II} &= 1{,}000 \\ \mathfrak{V}_{III} &= 0{,}982 \\ \mathfrak{V}_{IV} &= 1{,}000 \\ \mathfrak{V}_V &= 1{,}000 \end{aligned}\right\} \text{Mittelwert } \mathfrak{V} = 1{,}00.$$

Diese Annahme ist also mit den Beobachtungen ganz unverträglich. Dasselbe ergibt sich, wenn man $\mathfrak{V}$ berechnet für eine Verschiebung von der doppelten Größe des von der Einsteinschen Theorie geforderten Wertes.

Es dürfte danach das tatsächliche Vorhandensein der Rotverschiebung im Sonnenspektrum in der von der Einsteinschen Theorie verlangten Größe sehr wahrscheinlich gemacht sein.

Marburg a. L., März 1921.

---

[1]) Siehe l. c., S. 20.

Über die Zerstreuung des Lichtes in Gasen.

Von M. Born und W. Gerlach.

(Eingegangen am 25. Mai 1921.)

Das bekannte Modell der H_2-Molekel von Bohr und Debye[1]) hat Sommerfeld[2]) auf O_2 und N_2 verallgemeinert und seine Annahmen durch Vergleich der berechneten Dispersion mit der beobachteten geprüft. Eine große Rolle spielt dabei die Anisotropie der — achsensymmetrischen — Molekel. Ein feineres Kriterium auf die Richtigkeit der Modelle als die Dispersion ist die Zerstreuung des Lichtes; es besteht nämlich außer der Rayleighschen, auf Dichteschwankungen beruhenden Zerstreuung noch eine weitere, die von der Anisotropie der Molekel herrührt, und dadurch gekennzeichnet ist, daß die zerstreute Strahlung nicht vollständig polarisiert ist. Der eine von uns[3]) hat diese Zerstreuung für die Modelle der Gase H_2, N_2, O_2 berechnet; aus den erhaltenen Formeln kann man den „Depolarisationsfaktor" entnehmen.

Neuerdings ist diese Depolarisation gefunden und in guter Übereinstimmung von Strutt[4]) und Gans[5]) quantitativ gemessen worden; die Ergebnisse von R. Gans dürften besonderes Vertrauen verdienen, weil er sich gegen Fehler durch „falsches Licht" sorgfältig gesichert hat.

Es sollen diese Messungen mit der Theorie verglichen werden. Dabei ist zu beachten, daß die von Gans mit C_1 bzw. C_2 bezeichneten Größen bei Born den Größen Ω_2 bzw. $\Omega_0 + \Omega_1$ entsprechen; aus diesen berechnet sich der Grad der Depolarisation zu

$$\Theta = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\Omega_2}{\Omega_0 + \Omega_1}.$$

Nun ist nach den Bornschen Formeln zahlenmäßig (l. c., S. 31, 32)

$$H_2 \begin{cases} \Omega_0 = 7{,}41 \times 10^{-8}\left(1 + \dfrac{1{,}52 \times 10^{-10}}{\lambda^2}\right) \\ \Omega_1 = 1{,}39 \times 10^{-13}\left(1 - \dfrac{6{,}40 \times 10^{-6}}{\lambda^2}\right) \\ \Omega_2 = 3{,}73 \times 10^{-13}\left(1 + \dfrac{2{,}38 \times 10^{-6}}{\lambda^2}\right) \end{cases}$$

---

1) P. Debye, Münch. Akad. 1915, S. 1.
2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **53**, 497, 1917.
3) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 16, 1918.
4) R. Strutt, Proc. Roy. Soc. London (A) **94**, 453, 1918; **95**, 155, 1918.
5) R. Gans, Ann. d. Phys. **65**, 97, 1921.

$$
O_2 \begin{cases} \Omega_0 = 2{,}83 \times 10^{-7}\left(1 + \dfrac{1{,}40 \times 10^{-10}}{\lambda^2}\right) \\ \Omega_1 = 1{,}65 \times 10^{-9}\left(1 - \dfrac{2{,}06 \times 10^{-9}}{\lambda^2}\right) \\ \Omega_2 = 4{,}97 \times 10^{-9}\left(1 + \dfrac{9{,}08 \times 10^{-10}}{\lambda^2}\right) \end{cases}
$$

$$
N_2 \begin{cases} \Omega_0 = 3{,}46 \times 10^{-7}\left(1 + \dfrac{1{,}05 \times 10^{-10}}{\lambda^2}\right) \\ \Omega_1 = 6{,}60 \times 10^{-9}\left(1 - \dfrac{3{,}88 \times 10^{-10}}{\lambda^2}\right) \\ \Omega_2 = 1{,}98 \times 10^{-8}\left(1 + \dfrac{3{,}31 \times 10^{-10}}{\lambda^2}\right) \end{cases}
$$

Dabei bedeutet λ die Wellenlänge des zerstreuten Lichtes in Zentimeter. Setzt man für diese $\lambda = 4 \times 10^{-5}$ cm bzw. 5×10^{-5} cm, welcher Bereich bei Gans' Messungen vorwiegend in Betracht kommt, so erhält man:

	λ	$\Omega_0 \times 10^8$	$\Omega_1 \times 10^8$	$\Omega_2 \times 10^8$	Θ ber.	Θ beob.	
						Strutt	Gans
H_2	5×10^{-5}	8,0	— 0,036	0,035	0,0045	0,0173	—
	4×10^{-5}	8,11	— 0,056	0,056	0,0071		
O_2	5×10^{-5}	29,9	0,119	0,677	0,0227	0,0638	0,0712
	4×10^{-10}	30,8	0,143	0,78	0,025		
N_2	5×10^{-5}	36,2	0,56	2,25	0,061	0,0309	0,0309
	4×10^{-5}	36,9	0,50	2,39	0,064		

Man sieht aus den drei letzten Spalten, daß zwar die Größenordnung stimmt, daß aber weder quantitative Übereinstimmung vorliegt, noch die richtige Reihenfolge herauskommt. Hieraus ist wohl nichts anderes zu schließen, als daß die benutzten Molekelmodelle mit der Wirklichkeit nicht übereinstimmen. Damit ist ein neues Argument gegen diese Konstruktionen beigebracht, die ja auch aus anderen Gründen anfechtbar sind [1]).

Rühl, den 25. April 1921.

[1]) M. Kirn, Ann. d. Phys. **64**, 566, 1921 zeigt, daß auch die von ihm mit großer Genauigkeit zwischen λ 5462 und 1855 gemessene Dispersion des Wasserstoffs mit der berechneten (Debye) nicht übereinstimmt.

Dämpfungsmessungen mit ungedämpften elektrischen Schwingungen [1]).

(Mitteilung aus dem Telegraphentechnischen Reichsamt.)

Von **Heinrich Pauli.**

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 26. Mai 1921.)

Wer die Literatur über diesen Gegenstand verfolgt, findet nur Verfahren, die sehr empfindliche Meßinstrumente voraussetzen. Dem Verfasser wurde die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, wie weit Messungen mit weniger empfindlichen Instrumenten möglich sind.

I. Der Begriff der Dämpfung bei ungedämpften Schwingungen. Die Dämpfung, d. h. das Abklingen einer Schwingung, ist die Folge davon, daß ein Teil der schwingenden Energie in andere Energieformen umgesetzt wird; dieser Energieumsatz wiederum hängt von den Eigenschaften des schwingungsfähigen Gebildes ab. Es ist üblich geworden, wenn man die Eigenschaften des Gebildes kennzeichnen will, seine Dämpfung zahlenmäßig anzugeben.

Zur Bestimmung der Dämpfung ist es infolge des geschilderten Zusammenhanges nicht nötig, das Abklingen der Schwingung zu verfolgen, sondern es genügt, den Energieumsatz zu beobachten oder die Eigenschaften einzeln zu messen. Während nun das Abklingen nur bei gedämpften Schwingungen in Erscheinung tritt, liegt der Energieumsatz auch bei ungedämpften Schwingungen vor. So wird es möglich, eine Dämpfung mit ungedämpften Schwingungen zu messen [2]).

Das Dämpfungsmaß. Durch Betrachtung der Dämpfung als Verhältnis zweier aufeinander folgender Amplituden ergibt sich in einem Kreise aus Kapazität C, Selbstinduktion L und wirksamem

[1]) Vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 6. Mai 1921.

[2]) Da man nun eine ungedämpfte Schwingung nur dadurch unterhalten kann, daß man die Energieverluste durch dauernde Energiezufuhr ausgleicht, so ist es anschaulich, letztere als „negative Dämpfung" in Rechnung zu setzen; dann ist in dem ungedämpft schwingenden System die Gesamtdämpfung gleich Null.

Widerstand R, der mit der Frequenz $\omega = 2\pi\nu$ schwingt, theoretisch das logarithmische Dekrement $d = \frac{\pi R}{\omega L}$. Die Darstellung der Dämpfung als Verhältnis der während einer halben Periode in Wärme umgesetzten zur gesamten schwingenden Energie $\frac{1}{2} T \cdot \frac{1}{2} J^2 R : \frac{1}{2} J^2 L$ führt wiederum auf $\frac{\pi R}{\omega L} = d$; darin bedeutet J die Stromamplitude und $T = \frac{1}{\nu}$ die Schwingungsdauer. Im folgenden soll aber zur Vereinfachung der Rechnung π weggelassen und der Ausdruck $\frac{R}{\omega L} = r$ schlechthin als „Dämpfung" bezeichnet werden.

II. Kennzeichnung der bisher bekannten Dämpfungsmessungen. Die Bestimmung eines Dämpfungsdekrements aus der Amplitudenabnahme gelingt nur bei sehr niedrigen Frequenzen.

Die Ermittlung von $\frac{R}{\omega L}$ dadurch, daß man Widerstand, Selbstinduktion und Frequenz einzeln mißt, ist nur dann möglich, wenn sich die Selbstinduktion von der Kapazität trennen läßt. Nun erhöht sich der Widerstand R bei Hochfrequenz bekanntlich infolge der Stromverdrängung, außerdem soll R nicht nur den Ohmschen Widerstand, sondern alle Energieverluste umfassen; man darf also R nicht mit Gleichstrom messen, sondern verwendet zweckmäßig das Verfahren, das R. Lindemann[1]) beschrieben und auch C. Fischer[2]) gleichzeitig benutzt hat. Dieses Verfahren schreibt äußerst lose Kopplung vor, erfordert also ein höchst empfindliches Instrument im Sekundärkreise; daß man sich aber von dieser Forderung freimachen kann, wird im folgenden gezeigt werden.

Die Messung von Dämpfungen nach dem Verstimmungsverfahren durch Beobachtung des Stromeffekts im Sekundärkreise ist von Bjerknes[3]) für gedämpfte Schwingungen entwickelt worden; dabei wird zunächst die Summe der Dekremente zweier Kreise gemessen und dann unter Verwendung eines Zusatzwiderstandes getrennt. Rausch von Traubenberg und Monasch[4]) haben dies Verfahren auf ungedämpfte Schwingungen übertragen und C. Fischer[2]) hat bewiesen, daß man in diesem Falle unmittelbar das Dekrement des Sekundärkreises mißt. Auch für dieses Verfahren ist äußerst lose Kopplung erforderlich; daß die Nichtbeachtung dieser Vorschrift große Fehler nach sich ziehen kann, wird im folgenden erörtert.

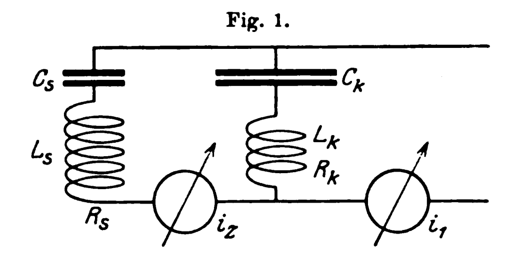
---

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 28, 1909.
[2]) Ann. d. Phys. **28**, 57, 1909.
[3]) Wiedem. Ann. **55**, 121, 1895.
[4]) Phys. ZS. **8**, 925, 1907.

Als Ergebnis dieser Untersuchung wird ein neues Verfahren zur Dämpfungsmessung gefunden werden, das mit beliebigen Meßinstrumenten und ohne Rücksicht auf die Kopplung ausführbar ist.

III. Entwicklung der Theorie. Den Kreis, dessen Dämpfung gemessen werden soll, erregt man durch Kopplung mit einem schwingenden Kreise, weil die Dämpfung eines unmittelbar erregten Kreises durch die Erregung aufgehoben wird. Selbstverständlich wird auch die Dämpfung des ungedämpft schwingenden Sekundärkreises durch die Erregung ausgeglichen; da sich aber die Energieverteilung zwischen dem ersten und dem zweiten Kreise leicht messend verfolgen läßt, so bauen sich alle Verfahren hierauf auf. Der Sekundärkreis habe die Kapazität C_2, die Selbstinduktion L_2, den Widerstand R_2 und sei durch die gemeinsame Selbstinduktion (bzw. Gegeninduktion) L_k, die gemeinsame Kapazität C_k und den gemeinsamen Widerstand R_k mit dem ersten Kreise gekoppelt; C_s, L_s und R_s seien die nicht gemeinsamen Teile

Fig. 1.



(s. Fig. 1). Wenn der s-Zweig von dem Strome i_2 und der k-Zweig von dem Strome $i_1 - i_2$ zur Zeit t durchflossen wird, dann gilt das Spannungsgleichgewicht:

$$R_s i_2 + L_s \frac{d i_2}{dt} + \frac{1}{C_s}\int i_2\, dt = R_k (i_1 - i_2) + L_k \frac{d}{dt}(i_1 - i_2) + \frac{1}{C_k}\int (i_1 - i_2)\, dt. \qquad (1)$$

Wenn ungedämpfte Sinusschwingungen erzwungen werden, setzt man als Integrale $i_1 = \mathfrak{J}_1 e^{j\omega t}$ und $i_2 = \mathfrak{J}_2 e^{j\omega t}$, wo $\mathfrak{J}$ komplexe Amplituden, ω die Frequenz und j die imaginäre Einheit bedeuten[1]). Eingesetzt und nach $\mathfrak{J}_2$ geordnet ergibt sich:

$$\left(R_2 + j\omega L_2 + \frac{1}{j\omega C_2}\right)\mathfrak{J}_2 = \left(R_k + j\omega L_k + \frac{1}{j\omega C_k}\right)\mathfrak{J}_1. \qquad (1\,\mathrm{a})$$

Jetzt stehen links die Größen des zweiten Kreises; von den Strömen können wir nur die absoluten Beträge J messen, sie folgen zu:

$$\left[R_2^2 + \left(\omega L_2 - \frac{1}{\omega C_2}\right)^2\right] J_2^2 = \left[R_k^2 + \left(\omega L_k - \frac{1}{\omega C_s}\right)^2\right] J_1^2. \qquad (1\,\mathrm{b})$$

1) Die durch die anderen Teilintegrale beschriebene Schwingung ist im „eingeschwungenen“ Zustand abgeklungen.

Durch Division mit $\omega^2 L_2^2$ entsteht das Dämpfungsmaß:

$$\left[\frac{R_2^2}{\omega^2 L_2^2} + \left(1 - \frac{1}{\omega^2 L_2 C_2}\right)^2\right] J_2^2 = \frac{L_k^2}{L_2^2}\left[\frac{R_k^2}{\omega^2 L_k^2} + \left(1 - \frac{1}{\omega^2 L_k C_k}\right)^2\right] J_1^2. \quad (1\,c)$$

Wenn man die Dämpfung auf die Resonanzfrequenz bezieht, die durch $\omega_2^2 = \frac{1}{L_2 C_2}$ definiert ist, dann ist $r = \frac{R_2}{\omega_2 L_2} = \omega_2 C_2 R_2 = R_2 \sqrt{\frac{C_2}{L_2}}$. Es werde daher auch die zweite Form entwickelt:

$$[\omega^2 C_2^2 R_2^2 + (\omega^2 L_2 C_2 - 1)^2] J_2^2 = \frac{C_2^2}{C_k^2}[\omega^2 C_k^2 R_k^2 + (\omega^2 L_k C_k - 1)^2] J_1^2. \quad (1\,d)$$

IV. **Die Schwierigkeiten beim Traubenbergschen Verfahren.** Rausch von Traubenberg und Monasch verändern den Sekundärkondensator C_2 und beobachten J_2, während alles andere konstant bleiben soll, insbesondere $\omega = \omega_r$ [1]). Unter dieser Voraussetzung läßt sich aus Gleichung (1 c) die Dämpfung $\frac{R_2}{\omega_r L_2}$ ermitteln. An anderer Stelle habe ich gezeigt [2]), daß J_1 und ω nur bei äußerst loser Kopplung unbeeinflußt bleiben. Bei der Verwendung eines Lichtbogens als Schwingungserzeuger und eines Thermokreuzes im Sekundärkreise kann man mit hinreichend loser Kopplung arbeiten; benutzt man aber Elektronenröhren und Hitzdrahtstromzeiger, dann tritt eine merkliche Rückwirkung auf J_1 und ω ein, wovon man sich durch einen Versuch leicht überzeugen kann. Die Änderung von J_1 läßt sich dadurch berücksichtigen, daß man J_2/J_1 statt J_1 in Rechnung setzt, was schon Fischer getan hat [3]). Die kleine Änderung $\delta\omega$ von ω gegen ω_r kann zwar neben ω_r vernachlässigt werden, aber in dem Ausdrucke

$$1 - \frac{1}{\omega^2 L_2 C_2} = 1 - \frac{\omega_2^2}{\omega^2} = \frac{(\omega + \omega_2)(\omega - \omega_2)}{\omega^2} \approx 2\,\frac{\omega - \omega_2}{\omega_r}$$

verschwindet sie nicht und verdirbt dadurch die Messung. Denn auch ω_2 wird nur um ein kleines $\delta\omega_2$ um ω_r herum verändert, so daß $\omega - \omega_2$ gleich $\delta\omega - \delta\omega_2$ wird. Würde man nun $\delta\omega$ vernachlässigen und nur mit $\delta\omega_2$ rechnen, wie es vorgeschrieben ist, so würde man Fehler bis zu 100 Proz. machen, da $\delta\omega$ bis zum Betrage von $-\delta\omega_2$ anwachsen kann, wie ich an anderer Stelle [2]) gezeigt habe. Diesen

---

[1]) Sie benutzen eine nur magnetische Kopplung; aus dem hier entwickelten allgemeinen Ansatz geht hervor, daß ihr Verfahren bei jeder Art von Kopplung gilt, auch bei zusammengesetzter.

[2]) H. Pauli, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **17**, 322, 1921.

[3]) a. a. O. Tab. 5.

Fehler, auf den in der Literatur wenig hingewiesen wird, könnte man dadurch beseitigen, daß man auch $\delta\omega$ mißt.

Einfacher als die gleichzeitige Messung dreier Größen ist jedoch folgendes neue Verfahren.

V. a) Ableitung eines neuen Verfahrens. Die dem zweiten Kreise aufgezwungene Frequenz ω kann durch entsprechende Verstellung des ersten Kreises verändert und J_1/J_2 abgelesen werden, während alles andere konstant bleibt. Sowohl Frequenz wie Amplitudenverhältnis[1]) sind leicht meßbar, so daß mit Hilfe von Gleichung (1 c) der Parameter $\frac{R_2}{\omega L_2}$ bestimmt werden kann. Die einfallende Frequenz ω werde dabei nur um $\pm\delta\omega$ um ω_2 herum verändert; $\delta\omega$ soll neben ω_2 in erster Näherung vernachlässigt werden. Dann folgt aus (1 c):

$$\left[\frac{R_2^2}{\omega_2^2 L_2^2} + \left(\frac{2\,\delta\omega}{\omega_2}\right)^2\right] J_2^2 = \text{constans}\,.\,J_1^2, \tag{2}$$

wobei der Fall $\omega^2 L_k C_k \approx 1$ ausgeschlossen sei. Setzt man

$$\frac{R_2}{\omega_2 L_2} = r, \quad \frac{2\,\delta\omega}{\omega_2} = v, \quad \frac{J_1^2}{J_2^2} = a \text{ und constans} = k,$$

so lautet die Gleichung (2):

$$r^2 + v^2 = k\,.\,a. \tag{2'}$$

Diese Gleichung besagt: Trägt man das Stromeffektverhältnis J_1^2/J_2^2 über der relativen Abweichung der erzwungenen Frequenz von der Resonanzfrequenz graphisch auf, so entsteht in erster Näherung eine Parabel. Noch einfacher ist es, a über v^2 aufzutragen, dann entsteht eine gerade Linie, die auf der v^2-Achse das Dämpfungsmaß r^2 abschneidet.

Dieses Verfahren setzt weiter nichts voraus, als daß $\delta\omega$ klein gegen ω ist; diese Vernachlässigung ist zugleich das Maß der erreichbaren Genauigkeit. Es sei besonders hervorgehoben, daß das Verfahren auch dann noch gilt, wenn die sogenannte Zieherscheinung auftritt; diese hat dabei zur Folge, daß die entstehende Frequenz ω die Resonanzfrequenz ω_2 überspringt.

V. b) Verfeinerung des neuen Verfahrens. Um ein genaueres Ergebnis zu erhalten, muß man $\delta\omega$ neben ω oder v neben 1 berücksichtigen und darf erst v^2 neben 1 vernachlässigen. Da empfiehlt es sich zunächst, weil ω in Gleichung (1 c) und (1 d) in zu viele Größen

[1]) Statt der Ströme lassen sich selbstverständlich auch einander entsprechende Spannungen verwenden.

eingeht, sich auf rein induktive oder rein kapazitative Kopplung zu beschränken:

$$\frac{R_2^2}{\omega^2 L_2^2} + \left(1 - \frac{\omega_2^2}{\omega^2}\right)^2 = \frac{L_k^2 J_1^2}{L_2^2 J_2^2}, \tag{3a}$$

$$\omega_2 C_2^2 R_2^2 + \left(\frac{\omega^2}{\omega_2^2} - 1\right)^2 = \frac{C_2^2 J_1^2}{C_k^2 J_2^2}. \tag{3b}$$

In beiden seien die Klammern wieder gleich v gesetzt: $\omega^2 = \frac{\omega_2^2}{1 - v}$ bzw. $\omega^2 = \omega_2^2 (1 + v)$, außerdem $r = \frac{R_2}{\omega_2 L_2} = \omega_2 C_2 R_2$, $\frac{J_1^2}{J_2^2} = a$ und die Kopplungsfaktoren L_k^2/L_2^2 bzw. $C_2^2/C_k^2 = k_2$; dann lauten beide Gleichungen:

$$r^2 (1 + v) + v^2 = k_2 a. \tag{3c}$$

Nun ist bei höheren Frequenzen auch der Widerstand R von der Frequenz abhängig infolge der Stromverdrängung; während also die Frequenz sich um v ändert, setzt sich r^2 aus einem für die Resonanzfrequenz geltenden konstanten Anteil r_x^2 und einem mit v veränderlichen Anteil zusammen. Die Stetigkeit der Widerstandszunahme gestattet hier eine Reihenentwicklung nach v, von der innerhalb der geforderten Genauigkeit nur das erste Glied $s^2 v$ gebraucht wird. Es ist also in (3c) statt r^2 jetzt $r_x^2 + s^2 v$ zu setzen:

$$r^2 + (s^2 + r^2) v + v^2 = k_2 a. \tag{4}$$

Diese Gleichung stellt ebenso wie unsere Gleichung (2) eine Parabel dar, nur erscheint diese jetzt verschoben. Zur graphischen Ermittlung der Dämpfung beseitigen wir die Unsymmetrie dieser Resonanzkurve durch folgende Auswertung: es ist

$$v = -\tfrac{1}{2}(s^2 + r^2) + \sqrt{k_2 a - r^2 + \tfrac{1}{4}(s^2 + r^2)^2}. \tag{4a}$$

v' und v'' seien die beiden Frequenzabweichungen, die das gleiche Verhältnis a zur Folge haben, dann ist

$$v' - v'' = 2\sqrt{}$$

oder die „Resonanzbreite“

$$x = \left(\frac{v' - v''}{2}\right)^2 = k_2 a - \left[r^2 - \tfrac{1}{4}(s^2 \mp r^2)^2\right]. \tag{4b}$$

$v' - v''$ bedeutet bei magnetischer Kopplung $1 - \frac{\omega_2^2}{\omega'^2} - 1 + \frac{\omega_2^2}{\omega''^2}$. Mißt man ω mit einem Wellenmesser, dann ist $1/\omega^2 \sim \lambda^2$ und in der Regel auch proportional C_3. Somit ist

$$v' - v'' = \frac{\lambda''^2 - \lambda'^2}{\lambda_2^2} = \frac{C_3'' - C_3'}{C_{3r}},$$



in Worten gleich der relativen Differenz zwischen den beiden Wellenmesserablesungen bei gleichem Amplitudenverhältnis. Bei kapazitiver Kopplung ist $\frac{v' - v''}{2} = \frac{\omega'^2 - \omega''^2}{2\omega_2^2}$ und in zweiter Näherung gleich $\frac{\omega' - \omega''}{\omega^2}$, in Worten gleich der relativen Differenz der beiden Frequenzen, die das gleiche Amplitudenverhältnis zur Folge haben.

Betrachtet man in (4 b) das soeben erörterte x als Abszisse und das Effektverhältnis a als Ordinate einer geraden Linie, dann stellt die eckige Klammer den Abschnitt auf der Abszissenachse dar. In der Regel kann man nun das Glied $\frac{1}{4}(s^2 \mp r^2)^2$ neben r^2 vernachlässigen, weil es nicht größer als v^2 neben 1 ist, und es gilt einfach:

$$x = k_2 a - r^2, \tag{4c}$$

so daß der Achsenabschnitt dann hinreichend genau das Quadrat der gesuchten Dämpfung darstellt.

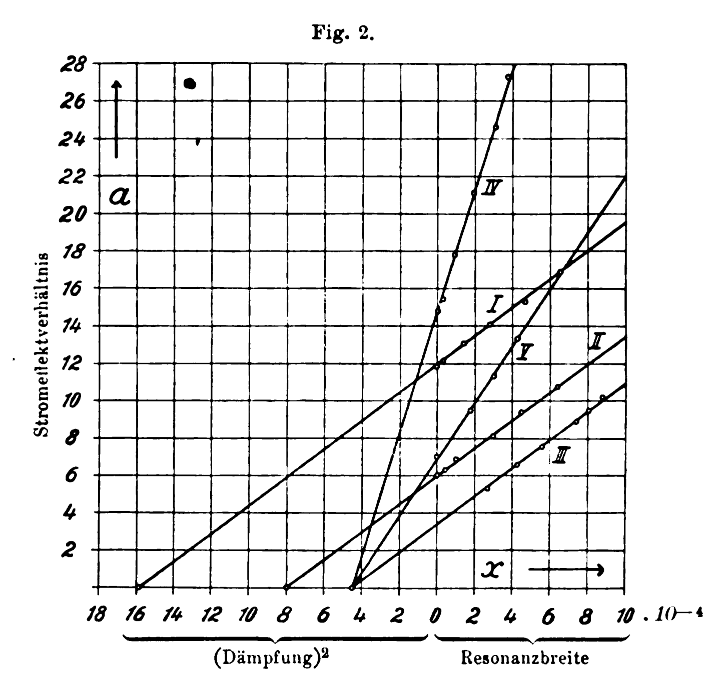
Nun ist nur noch die Frage zu beantworten: woran erkennt man dabei die Resonanzfrequenz? Bei Resonanz ist $v = 0$. Nach Gleichung (2) hat dann in erster Näherung a ein Minimum bzw. $\frac{J_2}{J_1}$ ein Maximum. Genauer genommen zeigt das Minimum von a gemäß (4a), wo dann die Wurzel gleich 0 wird, den Wert $v = -\frac{1}{2}(s^2 \mp r^2)$ an; in der Regel ist dieser Wert so klein gegen 1, daß die dadurch bestimmte Frequenz praktisch mit der Resonanzfrequenz zusammenfällt. Bemerkenswert ist, daß diese Abweichung keineswegs von der Kopplung abhängt, also daß durch loseres Koppeln die Abstimmung nicht verbessert werden kann. Anders ist es, wenn man ω_2 verändert; Gleichung (1 b) zeigt, daß, wenn man durch loseste Kopplung die Rückwirkung auf J_1 und ω möglichst vermeidet, die Resonanz mit dem Maximum von J_2 zusammenfällt:

$$J_2^2 = \frac{\text{constans}}{R_2^2 + \left(\omega L_2 - \frac{\lambda}{\omega C_2}\right)^2} \tag{5}$$

V. c) Ausführung der Messung. Aufbau: Der Kreis 2, dessen Dämpfung gemessen werden soll, werde rein induktiv oder rein kapazitiv mit einem Kreise 1 gekoppelt, dessen Frequenz fortlaufend verändert werden kann (Kapazität und Selbstinduktion des zweiten Kreises brauchen nicht bekannt zu sein). In beiden Kreisen sind Strom- oder Spannungsmesser anzubringen; der im ersten Kreise so, daß er nicht zugleich von Gleichstrom durchflossen wird. Als dritter Kreis ist ein empfindlicher Wellenmesser (am besten als „Überlagerer") erforderlich.

Messung: Unter schrittweiser Veränderung der Abstimmittel des ersten Kreises lese man zusammengehörige Werte der Amplituden J_1 und J_2 und der mittels des dritten Kreises gemessenen Frequenz [1]) ab; bei induktiver Kopplung wird mit der Wellenlänge λ, bei kapazitiver mit der Frequenz ω gerechnet (ist λ^2 proportional C_3 oder

Fig. 2.



der Gradeinteilung, dann genügt deren Ablesung). Dabei muß ein Minimum des Wertes J_1/J_2 durchschritten werden, das bei kleiner Dämpfung zugleich die Resonanzwelle λ_r anzeigt.

Auswertung: Man suche rechnerisch oder graphisch zu beiden Seiten der Resonanz solche Wellen λ' und λ'', die zu gleichen Verhältnissen $\frac{J_1^2}{J_2^2} = a$ gehören und bilde die Werte $\left(\frac{\lambda'^2 - \lambda''^2}{2\lambda_r^2}\right)^2$ bzw. $\left(\frac{\omega' - \omega''}{\omega_r}\right)^2 = x$. Dann trage man die a als Ordinaten über ihren x als Abszissen auf, verlängere die entstehende gerade Linie bis zum Schnitt mit der x-Achse, wo sie r^2, das Quadrat der gesuchten Dämpfung abschneidet (s. Fig. 2). Sollte r^2 nicht klein gegen 1 sein,

[1]) Am besten durch Überlagerung auf konstanten Ton.

so ist die entwickelte Theorie zu Hilfe zu nehmen; die gefundene Dämpfung ist genau bis auf die Dezimalen der Größenordnung $r^2:1$ ausschließlich.

Anmerkung: Die Steigung der Geraden hängt von der Kopplung ab, andere Kopplung muß bei gleicher Dämpfung denselben Achsenabschnitt liefern (s. III, IV, V der Fig. 2). Ist die Kopplung fester als die kritische, dann wird die Resonanzwelle λ_r übersprungen (s. III), ihr Wert kann aber aus einer anderen Meßreihe übernommen

Meßreihe I:

J_1	J_2	C_2	J_1	J_2	C_2
0,379 A	0,155 A	66,65⁰	0,360 A	0,331 A	72,24⁰
379	188	67,88	360	324	72,91
377	229	69,05	362	317	73,24
371	287	70,58	364	305	73,61
367	297	70,88	366	295	74,00
364	309	71,19	368	282	74,28
363	317	71.52	377	229	75,80
360	329	72,10	381	188	77,01
359	329	72,53	385	157	78,45

Auswertung [1]):

x	a	$k_2\,a$	r^2
0,000 000	1,184	0,001 575	0,001 575
0,000 031	1,217	1 618	1 587
142	1,308	1 739	1 597
280	1,405	1 869	1 589
466	1,533	2 040	1 574
657	1,689	2 245	1 588

Mittelwert: $r^2 = 0{,}001\,585$

Meßreihe II, Auswertung [1]):

$k_2\,a$	x	r^2
798	0	798
841	45	796
913	103	810
1079	298	781
1251	447	804
1430	642	788

Mittel: 0,000 796

Meßreihe III, Auswertung [1]):

$k_2\,a$	x	r^2
875	428	447
1008	557	451
1180	740	440
1262	810	452

Mittel: $r = 0{,}000\,448$

Meßreihe IV, Auswertung [1]):

$k_2\,a$	x	r^2
475	029	446
548	095	453
649	194	455
756	309	447

Mittel: $r = 0{,}000\,450$

Meßreihe V, Auswertung [1]):

$k_2\,a$	x	r^2
627	178	449
749	297	452
880	428	452

Mittel: $r = 0{,}000\,451$

[1]) Der Kopplungsfaktor k_2 ist aus der graphischen Darstellung entnommen; ebenso läßt sich die gesuchte Dämpfung r^2 daraus ablesen. Die hier unter „Auswertung“ gegebenen Zahlen sollen nur veranschaulichen, wie weit die Einzelwerte vom Mittel abweichen.

werden, da er von Kopplung und Dämpfung unabhängig ist. Bei Zuschaltung von reinen Widerständen muß die Gerade sich parallel verschieben (s. I, II, III). Zur Prüfung dieser Gesetzmäßigkeiten wurden die in der beigefügten Abbildung dargestellten Meßreihen mit zwei 0,5 A Hitzdrahtinstrumenten aufgenommen, die noch Milliampere abzulesen gestatten. Zur Unterhaltung der Schwingungen wurde eine sogenannte 10-Wattröhre verwendet, die Resonanzwellenlänge betrug 1250 m.

Nebenstehend einige Zahlenwerte [1]).

Ergebnis:

Dämpfung des untersuchten Kreises einschließlich des Strommessers (III, IV, V) . . . . $r = 0{,}0212$;
Dämpfung nach Zuschaltung von 2,3 Ohm (II) . . . . . . $r = 0{,}0282$;
Dämpfung nach Zuschaltung von 6,1 Ohm (I) . . . . $r = 0{,}0398$.

Also verhält sich

$$R:(R+2{,}3) = 212:282, \text{ daraus folgt } R = 6{,}97 \text{ Ohm};$$
$$R:(R+6{,}1) = 212:398, \qquad R = 6{,}96 \text{ Ohm};$$
$$(R+2{,}3):(R+6{,}1) = 282:398, \qquad R = 6{,}93 \text{ Ohm}.$$

Aus der Definition $r = \omega C R$ ergibt sich R folgendermaßen: die Resonanzwellenlänge λ betrug 1250 m, die sekundäre Kapazität 1810 cm:

$$R = \frac{r}{\omega C} = \frac{\lambda r c}{2\pi C_{cm}} = \frac{1{,}25 . 2{,}12 . 3}{2\pi . 1{,}81} \cdot 10^1 \text{ Ohm} = 7{,}00 \text{ Ohm}.$$

VI. Erweiterung des Lindemannschen Verfahrens. Die Gleichung (5) ist die Grundlage des Lindemannschen Verfahrens der Widerstandsmessung. Nachdem durch Abstimmung am Sekundärkreis bei losester Kopplung die Resonanz ermittelt ist, kann man wieder fester koppeln, ohne daß die Frequenz ω durch Rückwirkung geändert wird, weil jetzt der vom zweiten Kreis im ersten rückwirkend induzierte Widerstand [2]) rein reell ist. Allerdings kann dabei vorkommen, daß sich die Frequenz infolge der induzierten Belastung ändert; eine solche Änderung darf aber wegkorrigiert werden; denn die Voraussetzung des Lindemannschen Verfahrens ist das Festhalten der Resonanzfrequenz $\omega = \omega_2 = \frac{1}{\sqrt{L_2 C_2}}$ des Sekundärkreises. Dann folgt bei beliebig gearteter Kopplung aus unserer Gleichung (1 b):

$$R_2^2 J_2^2 = \text{constans} . J_1^2 \tag{6}$$

---

[1]) Die Messungen sind die ersten dieser Art, also durchaus noch nicht als Präzisionsmessungen zu betrachten.

[2]) K. Heegner, Arch. f. Elektrotechn. 9, 127, 1920.

Dadurch, daß Lindemann hier die ganze rechte Seite gleich E^2 gesetzt hatte, hat er sich freiwillig auf loseste Kopplung beschränkt, indem er J_1 nicht durch Rückwirkung ändern durfte. Bei der von ihm verwendeten Lichtbogenerregung machte diese Forderung keine Schwierigkeit; anders heute bei den von uns bevorzugten Elektronenröhren. Unsere Gleichung (6) zeigt, daß man bei Berücksichtigung von J_1 mit beliebigen Stromstärken genau messen kann; die Kopplung darf so lange erhöht werden, als man die Resonanzfrequenz halten kann, d. h. bis zur kritischen Kopplung [1][2]. Man verwendet zweckmäßig eine Reihe von Zusatzwiderständen R_s und hat nach (6) $R_x + R_s \sim \frac{J_1}{J_2}$; bei der graphischen Darstellung [3] von $\frac{J_1}{J_2}$ über R_s erhält man eine gerade Linie, die auf der R-Achse den gesuchten Widerstand R_x abschneidet.

Beispiel:

J_1	J_2	$p \cdot \frac{J_1}{J_2}$	R_s	R_x
0,472 A	0,454 A	745	0,04 Ω	7,41 Ω
0,484	0,366	946	2,07	7,39
0,492	0,310	1139	3,99	7,40
0,559	0,474	744	0,04	7,40
0,569	0,379	946	2,07	7,39
0,575	0,320	1135	3,99	7,36
			Mittel:	7,39

für den Sekundärkreis einschließlich des Amperemeters.

Die Proportionalitätsfaktoren p wurden einer graphischen Darstellung entnommen; ebenso läßt sich der gesuchte Widerstand R_x daraus ablesen. Obige Zahlen sollen nur veranschaulichen, wie weit die Einzelwerte vom Mittel abweichen. Die Wellenlänge betrug 1145 m.

[1] H. G. Möller, Die Elektronenröhren, Sammlung Vieweg, Heft 49, 1920.

[2] H. Pauli, a. a. O.

[3] Vgl. S. Loewe, Jahrb. d. drahtl. Telegr. 7, 383, 1913.

Ein Vorlesungsversuch über lichtelektrische Leitfähigkeit von Isolatoren.

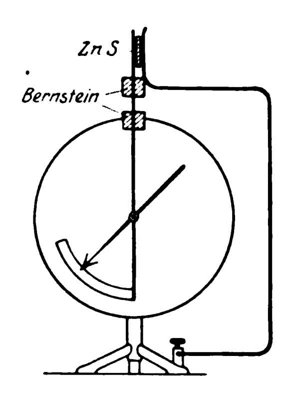
Von **B. Gudden** und **R. Pohl**.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 27. Mai 1921.)

In mehreren Arbeiten [1]) haben wir gezeigt, daß statischen Isolatoren wie Diamant, Zinkblende u. a. durch Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlänge ein beträchtliches elektrisches Leitvermögen erteilt werden kann.

Diese Erscheinung läßt sich mit einfachen Mitteln einem größeren Hörerkreis vorführen.

Ein mit Äther gesäubertes Spaltstück möglichst heller klarer Zinkblende von etwa $1 \times 1 \times 10$ mm Kantenlänge wird in einer Fassung nach Art der Skizze auf ein Braunsches Elektrometer so aufgesetzt, daß Zeiger und Gehäuse durch die Zinkblende miteinander verbunden sind [2]).



Lädt man das Elektrometer etwa mittels einer Siegellackstange auf 2000 bis 3000 Volt auf, so bleibt im verdunkelten Hörsaal die Spannung minutenlang erhalten. Wir haben statische Isolation. — Verwendet man wie üblich das Elektrometer in Schattenprojektion, so ist natürlich die Zinkblende gegen dieses Licht zu schützen. — Belichtet man nun den Kristall mit dem unzerlegten Licht einer Bogenlampe, so ist die Spannung am Voltmeter in etwa einer Sekunde verschwunden. Noch auffälliger und leichter zu zeigen ist die Wirkung an ganz reinen Diamanten (d. h. solchen, die bis unterhalb $250\,\mu\mu$ lichtdurchlässig sind).

Beide Kristalle eignen sich wegen der Lage ihres Empfindlichkeitsmaximums nicht zur Vorführung der spektralen Abhängigkeit; hierfür ist jedoch der Zinnober gut geeignet. Da Zinnoberkristallen ohne Beeinträchtigung der Isolation nur kleine Spannungen zugemutet werden dürfen, verwendet man zweckmäßig ein Zweifadenelektrometer, das sich nach Entfernung des Okulars bekanntlich zur Projektion besonders gut eignet. Ein Kristallstück von etwa 4 bis 5 mm Länge

---

[1]) B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 361; **3**, 123, 1920; **5**, 176, 1921.

[2]) Günstig ist eine Graphitierung der an den Elektroden liegenden Flächen, durch Aufrauhung mit Schmirgel und Einreiben mit sehr weichem Bleistift.

in der Feldrichtung wird wieder als Verbindung zwischen Fadensystem und Gehäuse gelegt und die Anordnung auf 220 Volt aufgeladen. Im Dunkeln bleibt auch hier die Ladung viele Minuten erhalten. Beleuchtet man den Kristall mit den verschiedenen Teilen eines Spektrums, so erfolgt der Zusammenfall der Fäden im Violetten bis zum Orange mit zunehmender Geschwindigkeit, im kurzwelligen Rot innerhalb eines Sekundenbruchteils, um sich dann im langwelligen Rot und im Ultrarot wieder mehr und mehr zu verlangsamen [1]. Die Selektivität kommt deutlich zum Ausdruck, auch wenn die nach langen Wellen rasch anwachsende Lichtenergie das Empfindlichkeitsmaximum etwas nach Rot verschoben erscheinen läßt.

Diese einfachen Versuche lassen vorzüglich verstehen, warum in der Literatur über die Leitfähigkeit vieler Kristalle, wie Diamant und Zinnober, die widersprechendsten Angaben zu finden sind.

Göttingen, Physikalisches Institut, April 1921.

---

[1]) Es empfiehlt sich, mit einer Linse den beleuchteten Kristall ebenfalls auf den Projektionsschirm abzubilden, um erkennen zu lassen, welches Spektralgebiet gerade auf dem Kristall liegt.

Über die atomare Streuung von Natrium und Chlor.

Von R. Glocker.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1921.)

Durch Messung des an den verschiedenen Netzebenen eines Steinsalzkristalles reflektierten Intensitätsanteiles der auffallenden homogenen Röntgenstrahlung (K_a von Rhodium) konnte von W. L. Bragg [1]) und seinen Mitarbeitern auf Grund der bekannten Kristallstruktur des Steinsalzes angegeben werden, in welcher Weise beim Natrium und Chlor die atomare Streuung sich mit dem Winkel ϑ zwischen einfallendem und gestreutem Strahl ändert. Hierbei ist angenommen, daß die Gitterpunkte von geladenen Atomen (Ionen) besetzt sind: Natrium 10, Chlor 18 Elektronen. Die experimentelle Streukurve wurde mit einigen theoretischen Streukurven verglichen, deren Berechnung folgende Atommodelle zugrunde gelegt wurden:

1. Gleichmäßige Verteilung der Elektronen über eine Kugelfläche vom Radius $1{,}02 \cdot 10^{-8}$ cm (Chlor) bzw. $0{,}67 \cdot 10^{-8}$ cm (Natrium);
2. Anordnung der Elektronen auf mehreren Kugelschalen.

		Zahl der Elektronen	Radius in 10^{-8} cm
Chlor	1. Schale	2	0,12
	2. „	8	0,41
	3. „	8	1,02
Natrium	1. Schale	2	0,40
	2. „	8	0,67

Die Kurven I und II besitzen Maxima und Minima (Fig. 1 u. 2), während die experimentelle Kurve monoton verläuft. Die starken Abweichungen zwischen theoretischen und experimentellen Werten veranlassen W. L. Bragg und seine Mitarbeiter zur Einführung des Ansatzes, daß beim Atommodell 2 die äußeren Elektronen Schwingungen in radialer Richtung ausführen mit einer Amplitude gleich dem Abstand der Ruhelage jedes Elektrons vom Atommittelpunkt. Das Rechenverfahren ist im einzelnen nicht angegeben; aus einer Bemerkung ist zu vermuten, daß auch im Fall 2 und 3 so gerechnet wurde, als ob die Ladung der Elektronen über die Oberfläche von Kugeln gleichmäßig verteilt wäre.

Das von dem Verfasser früher [2]) angewandte Rechenverfahren (Erweiterung der Debyeschen Streutheorie auf Atome mit mehreren

[1]) W. L. Bragg, James u. Bosanquet, Phil. Mag. **41**, 309, 1921.
[2]) Ann. d. Phys. **64**, 560, 1921; ZS. f. Phys. **5**, 54, 1921.

Ringen bzw. mit räumlicher Anordnung) geht aus von diskreten Ladungen und berücksichtigt die bei der Energie auftretende Wechselwirkung zwischen den Elektronen der verschiedenen Schalen. Es wird im folgenden gezeigt werden, daß bei Anwendung dieser genaueren Berechnungsweise die von Bragg erhaltene Diskrepanz zwischen Theorie und Messung völlig wegfällt und sich ohne Einführung besonderer Hilfshypothesen sogar eine überraschend gute Übereinstimmung ergibt.

Fig. 1.

o = experimentelle Kurve.

1. Natriumion. Die einfachste Annahme, daß zwei bzw. acht Elektronen auf zwei Kreisringen mit den Quantenzahlen $n = 1$ bzw. 2 kreisen, liefert nach Bohr folgende Atomdimensionen, α und α' Radius des inneren und äußeren Ringes:

$$c = \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{n^2(10 - s_2)}{(10 - 2 - s_8)} = 7{,}5 \quad \text{und} \quad \alpha = 0{,}056 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

$s_2 = 0{,}25$ Abschirmungswirkung der Kernladung durch die zwei inneren Elektronen; $s_8 = 2{,}8$ Abschirmungswirkung der Kernladung durch die acht äußeren Elektronen.

Die Summation über die Abstände der Elektronen des inneren bzw. äußeren Ringes ergibt folgende Energiebeiträge [1]) für die Streuung:

$$\Phi_2(\varrho) = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\sin\varrho}{\varrho}\right)$$

$$\Phi_8(c\,\varrho) = \frac{1}{8}\left(1 + \frac{2\sin(0{,}38\,c\,\varrho)}{0{,}38\,c\,\varrho} + \frac{2\sin(0{,}71\,c\,\varrho)}{0{,}71\,c\,\varrho} + \frac{2\sin(0{,}92\,c\,\varrho)}{0{,}92\,c\,\varrho} + \frac{\sin\varrho}{\varrho}\right),$$

während das Wechselwirkungsglied lautet (genähert):

$$\Psi_{2,8} = \frac{16\sin(3{,}75\,\varrho)}{3{,}75\,\varrho},$$

wobei $\varrho = \frac{8\pi\alpha}{\lambda}\sin\vartheta/2$ ist. Die von Bragg benutzte Wellenlänge ist $\lambda = 0{,}61$ Å (K_α von Rhodium).

[1]) Betr. der Bezeichnung und betr. Einzelheiten der Rechnung wird auf die früheren Arbeiten (l. c.) verwiesen.

In der früher angegebenen Weise erhält man aus den charakteristischen Funktionen die Streuintensität V als Funktion des Streuwinkels ϑ. In Fig. 1, Kurve IV ist $\sqrt{V}$, die Amplitude der zerstreuten Strahlung, eingetragen.

Kurve V entspricht dem Fall einer räumlichen Anordnung der acht äußeren Elektronen in Form eines Würfels. Hierbei ergeben sich folgende Änderungen:

$$c = 7$$

$$\Phi_8(c\varrho) = \frac{1}{8}\left(1 + \frac{3\sin 0{,}58\,c\varrho}{0{,}58\,c\varrho} + \frac{3\sin(0{,}82\,c\varrho)}{0{,}82\,c\varrho} + \frac{\sin c\varrho}{c\varrho}\right)$$

$$\Psi_{2,8} = \frac{16\sin(3{,}5\,\varrho)}{3{,}5\,\varrho}.$$

Beide Kurven IV und V stimmen sehr gut mit den Messungen von Bragg überein, wesentlich besser sogar als die theoretisch günstigste Kurve III von Bragg (Hypothese der radialen Schwingungen der Elektronen).

Die spezielle Annahme über die Anordnung der äußeren Elektronen ringförmig (IV) oder würfelförmig (V) erweist sich als wenig wesentlich für den Verlauf der Streukurve in dem betrachteten Gebiet.

2. Chlorion. Die einfachste Annahme ist die einer Anordnung der Elektronen auf Kreisringen zu 2, 8 und 8 mit den Radien α, α', α'' und den Quantenzahlen $n = 1$ bzw. 2 bzw. 3.

$$c = \frac{\alpha'}{\alpha} = 5{,}4$$

$$c' = \frac{\alpha''}{\alpha} = 22$$

und

$$\alpha = 0{,}03 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

$$c'' = \frac{c'}{c} = 4.$$

Fig. 2.

o = experimentelle Kurve.



Die charakteristischen Funktionen haben die gleiche Form wie beim Natriumion (Fall 1).

Die Wechselwirkungsglieder sind:

$$\psi_{2,8} = \frac{16 \sin (2{,}7\,\varrho)}{2{,}7\,\varrho},$$

$$\psi'_{2,8} = \frac{6 \sin (10{,}6\,\varrho)}{10{,}6\,\varrho} + \frac{4 \sin (11{,}1\,\varrho)}{11{,}1\,\varrho} + \frac{6 \sin (11{,}5\,\varrho)}{11{,}5\,\varrho},$$

$$\psi''_{8,8} = \frac{24 \sin (8{,}6\,\varrho)}{8{,}6\,\varrho} + \frac{16 \sin 11{,}4\,\varrho)}{11{,}4} + \frac{24 \sin (13{,}5\,\varrho)}{13{,}5\,\varrho}.$$

Die Übereinstimmung der Berechnung (Fig. 2, Kurve IV) mit den experimentellen Werten ist etwas besser als die günstigste Braggsche Kurve III (Hypothese der radialen Schwingungen der Elektronen), dagegen weniger gut als im Falle des Natriumions.

Bei Annahme einer räumlichen würfelförmigen Anordnung der Elektronen der zweiten und dritten Schale wird die Übereinstimmung mit den Messungen nicht verbessert, sondern eher etwas verschlechtert. Denkt man sich dagegen das Atom etwas weiter ausgedehnt, indem man α, c und c' um 10 Proz. vergrößert, so erhält man eine mit der gemessenen Kurve nahezu zusammenfallende Kurve (V in Fig. 2). Bemerkenswert ist, daß beide von uns berechneten Kurven, ebenso wie die Meßkurve, keine Maxima und Minima zeigen. Wie aus dem Gang unserer Rechnung ersichtlich ist, kommt dies wesentlich durch die Mitberücksichtigung der Wechselwirkungsglieder zustande.

Ebenso geben unsere Kurven sehr gut das von Bragg als auffallend bezeichnete Beobachtungsresultat wieder, daß die Kurve des Natriums steiler abfällt als die des Chlors; der Grund ist darin zu suchen, daß die Messungen nur über ein Winkelgebiet von 60° ausgedehnt sind, und daß gerade am Ende desselben die Streukurve des Natriums ein Minimum besitzt, wie eine Berechnung des weiteren Verlaufes der Kurve zeigt.

Zusammenfassend ist zu bemerken, daß sich sowohl beim Natrium als auch beim Chlor eine gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung ergibt, und daß somit keinerlei Notwendigkeit vorliegt, dem Bilde von der Atomstruktur die Vorstellung hinzuzufügen, daß die Elektronen mit einer nach außen zunehmenden Amplitude radiale Schwingungen ausführen.

Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart.

Bildung von Mischkristallen durch Berührung fester Phasen [1]).

Von L. Vegard.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juni 1921.)

In einigen früheren Mitteilungen [2]) habe ich teils zusammen mit Herrn H. Schjelderup die Ergebnisse einiger Untersuchungen über die Konstitution der Mischkristalle mitgeteilt.

Es wurde gezeigt, daß die Mischkristalle einfache Spektren, ähnlich denjenigen der reinen Komponenten, gaben, und die Versuchsergebnisse führten zu der notwendigen Folgerung, daß die Mischkristalle durch eine unregelmäßige Atomsubstitution gebildet wurden.

Wären die Mischkristalle durch Aufeinanderlagerung homogener Schichten gebildet, so würde man Röntgenphotogramme, welche durch Superposition der Spektren der einzelnen Komponenten entstanden wären, bekommen.

Um den Charakter derartiger Spektren zu zeigen, wurden mechanische pulverförmige Mischungen von KCl und KBr hergestellt.

Auf dem zuerst in der Weise hergestellten Röntgenphotogramm war die zu erwartende Verdoppelung der Linien nicht bemerkbar.

Nach ein paar Monaten wurde ein neues Photogramm von der früher untersuchten Mischung aufgenommen. Es ergaben sich auch jetzt ziemlich scharfe einfache Linien, und das erhaltene Photogramm (Fig. 4) war demjenigen des entsprechenden Mischkristalls (Fig. 3) sehr ähnlich.

Die erwähnte mechanische Mischung wurde durch inniges Zusammenreiben der beiden Komponenten hergestellt. Es wurden dann Mischungen in der Weise hergestellt, daß zuerst jede Komponente für sich pulverisiert, dann die Pulver ohne Reibung zusammengeschüttelt und vermischt wurden. Die so erhaltenen Photogramme sind in Fig. 1 und 2 gegeben. Fig. 1 entspricht einer Mischung gleicher Gewichte beider Komponenten. Fig. 2 entspricht einer Mischung gleicher Molekülzahl der Komponenten.

Man sieht aus den Fig. 1 und 2, daß die so hergestellten Mischungen Spektren ergaben, welche durch Superposition von denjenigen der Komponenten gebildet werden. Man sieht deutlich, daß

---

[1]) In der Kristiania Videnskapsselskap März 4, 1921 vorgetragen.

[2]) L. Vegard u. H. Schjelderup, Phys. ZS. **18**, 93, 1917; L. Vegard, Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, ZS. f. Phys. **5**, 17, 1921; Kristiania Vid. Selsk. Skr. No. 6, 1921.

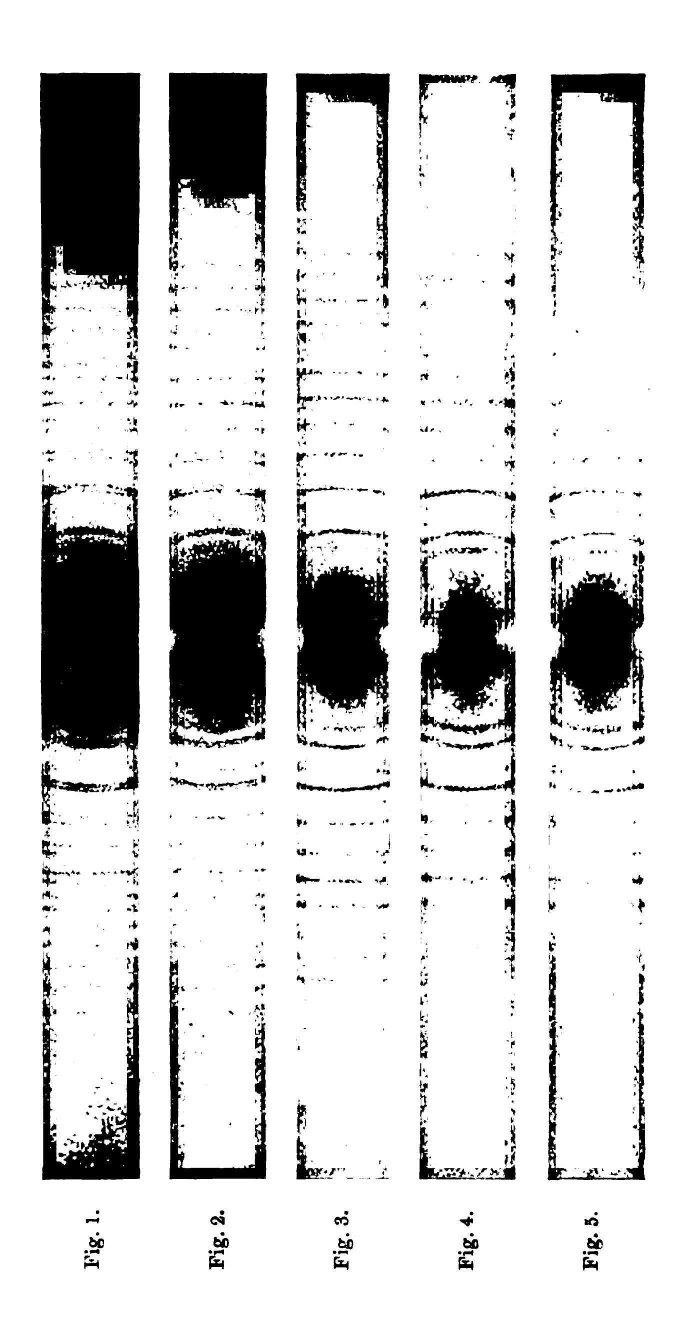


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

Linien, welche einer geringen Ablenkung entsprechen, als Doppellinien auftreten. Für größere Ablenkungen wird die Trennung der entsprechenden Linien zu groß, um den Eindruck von Doppellinien zu geben.

Es wurde zuletzt durch Zusammenreiben äquivalenter Mengen der beiden Komponenten eine Mischung hergestellt. Das aus dieser Mischung erhaltene Röntgenphotogramm (Fig. 5) zeigte wieder einfache diffuse Linien.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die durch Zusammenreiben hergestellten Mischungen in der Tat als Mischkristalle aufzufassen sind. Es tritt mit anderen Worten durch die innige Berührung der beiden Komponenten ein Austausch der Atome zwischen den beiden Substanzen ein. Es werden also durch Kontakt zwischen festen Phasen wirkliche Mischkristalle gebildet. Wir bekommen aber in dieser Weise nicht Mischkristalle konstanter Zusammensetzung, wie man sie durch Kristallisation aus Lösungen herstellen kann.

In der Reibungsmischung sind alle diejenigen Mischungsverhältnisse repräsentiert, welche innerhalb des Mischungsbereichs fallen. Durch die veränderliche Zusammensetzung der Mischkristalle erklärt sich die Unschärfe der Linien auf dem Röntgenphotogramm, und daß die Linien mit Vergrößerung der Ablenkung stets diffuser werden, bis sie zuletzt verschwinden. Wie aus der Aufnahme Fig. 3 ersichtlich wird, gibt ein Mischkristall konstanter Zusammensetzung (50 Mol.-Proz. KCl, 50 Mol.-Proz. KBr) auch für größere Ablenkungen recht scharfe Linien.

Diese Mischkristallbildung durch Kontakt fester Phasen wird für die Erklärung von Kontaktmetamorphosen und auch für praktische Zwecke gewiß ein bedeutendes Interesse beanspruchen können.

Physikalisches Institut Kristiania, Mai 1921.



Ein Beitrag zur Kenntnis der Bremsung von α-Strahlen durch Elemente und Verbindungen.

Von **H. Rausch von Traubenberg.**

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 11. Mai 1921.)

Von W. H. Bragg [1]) und seinen Mitarbeitern ist die Bremsung der α-Strahlen bei ihrem Durchgang durch Materie eingehend untersucht worden. Diese Bremsung kommt dadurch zustande, daß durch Abgabe an die getroffenen Atome dem α-Teilchen so viel Energie entzogen wird, bis es seine charakteristischen Eigenschaften, Erregung der Fluoreszenz, Schwärzung der photographischen Platte, Ionisationsvermögen, plötzlich verliert. Auf diese Weise ist bekanntlich eine scharf begrenzte Reichweite bedingt, die von der Primärgeschwindigkeit des α-Teilchens, der Zahl der getroffenen Atome im Einheitsvolumen und ihrer Natur abhängig sein wird. In enger Beziehung zur Reichweite steht das Bremsvermögen [2]).

Das Bremsvermögen von Elementen. Solange absolute Messungen über den mittleren Energieverlust des α-Teilchens beim Vorbeifliegen (bzw. Durchdringen) an einem Atom für die meisten Stoffe fehlen, pflegt man nach dem Vorgang von Bragg das Bremsvermögen pro Atom der zu untersuchenden Substanz, bezogen auf eine Normalsubstanz, als relatives Maß des Energieverlustes zugrunde zu legen. Der Braggschen Überlegung folgend, setzen wir nun die Reichweite R in dem zu untersuchenden Element zur Reichweite R_0 in der Normalsubstanz umgekehrt proportional zur Zahl der Atome n und n_0 in den entsprechenden Volumeneinheiten. Wie jedoch die Braggschen Messungen zeigen, sind für die Reichweiten nicht nur die Atomzahlen, sondern auch Funktionen bestimmter Atomeigenschaften maßgebend. Bezeichnet man diese Funktionen zunächst allgemein mit $\Phi(\alpha)$ bzw. $\Phi(\alpha_0)$, so wird:

$$\frac{R_0}{R} = \frac{n}{n_0} \cdot \frac{\Phi(\alpha)}{\Phi(\alpha_0)}. \tag{1}$$

Hierbei nennen wir den Faktor

$$s = \frac{\Phi(\alpha)}{\Phi(\alpha_0)} \tag{2}$$

---

[1]) W. H. Bragg, Durchgang der α-, β-, γ- und Röntgenstrahlen durch Materie. (Deutsch von Max Iklé, Leipzig 1913.)

[2]) Da der von Bragg gefundene Zusammenhang zwischen Reichweite und Bremsvermögen in den Lehrbüchern und Abhandlungen meist nicht sehr übersichtlich dargestellt ist, habe ich hier die an sich bekannten Beziehungen nochmals kurz an die Spitze gestellt.

das Bremsvermögen des Atoms des zu untersuchenden Elementes, bezogen auf das Atom der Normalsubstanz.

Ersetzt man in (1) n und n_0 durch die bestimmbaren Dichten d und d_0, indem man die Beziehungen $n = \frac{k d}{A}$ und $n_0 = \frac{k d_0}{A_0}$ benutzt (A und A_0 sind die Atomgewichte der Substanzen), so erhält man aus den meßbaren Reichweiten R und R_0 folgende Bestimmungsgleichung für das Bremsvermögen s:

$$s = \frac{R_0}{R} \frac{d_0}{d} \frac{A}{A_0}. \tag{3}$$

Bragg hatte aus seinen Messungen gefunden, daß $\frac{\Phi(\alpha)}{\Phi(\alpha_0)}$ ungefähr dem Ausdruck $\frac{\sqrt{A}}{\sqrt{A_0}}$ entspricht, so daß das Bremsvermögen s, da $\sqrt{A_0}$ eine Konstante ist, der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht der zu untersuchenden Substanz proportional sein müßte. Da der Energieverlust des α-Teilchens in erster Linie einer Energieübertragung auf die Ringelektronen der getroffenen Atome zuzuschreiben ist, die Zahl der Ringelektronen aber gleich der Stellenzahl Z des betreffenden Elementes im periodischen System ist, lag es nahe, das Bremsvermögen nicht mit dem Atomgewicht, sondern mit der Stellenzahl in Verbindung zu bringen. Wir setzen somit versuchsweise

$$s = \frac{\sqrt{Z}}{\sqrt{Z_0}} \tag{3'}$$

und tragen im folgenden s als Funktion von $\sqrt{Z}$ auf. Bei Proportionalität müßten wir dann eine Gerade erhalten.

Das Bremsvermögen von Verbindungen. Bragg verdanken wir die Feststellung, daß das Bremsvermögen von Verbindungen eine additive Eigenschaft zu sein scheint. Wieweit dieses Gesetz tatsächlich erfüllt ist, werden wir im folgenden näher besprechen.

Wir setzen zunächst in Analogie zu Gleichung (1)

$$\frac{R_0}{R} = \frac{n\{N_1 \Phi(Z_1) + N_2 \Phi(Z_2) + \cdots N_i \Phi(Z_i)\}}{n_0 \Phi(Z_0)}. \tag{4}$$

Hierin bedeuten R_0 und R wie früher die Reichweiten in der Normalsubstanz und in der zu untersuchenden Substanz, d. h. in der Verbindung; n_0 die Anzahl der Atome in der Normalsubstanz, n die Anzahl der Moleküle im Einheitsvolumen der Verbindung, $N_1, N_2 \ldots N_i$ die Anzahl der Atome, mit der jede Komponente im Molekül der Verbindung vertreten ist; $Z_1 \ldots Z_i$ die Stellenzahlen der Komponenten.

Substituiert man ferner

$$n_0 = \frac{k \cdot d_0}{A_0}$$

und

$$n = \frac{k\,d}{N_1 A_1 + N_2 A_2 + \cdots N_i A_i},$$

so wird

$$\frac{R_0}{R} = \frac{d\,A_0 \{N_1 \Phi(Z_1) + N_2 \Phi(Z_2) + \cdots N_i \Phi(Z_i)\}}{d_0 (N_1 A_1 + N_2 A_2 + \cdots N_i A_i) \cdot \Phi(Z_0)}. \tag{5}$$

$(N_1 A_1 + N_2 A_2 + \cdots N_i A_i)$ ist das Molekulargewicht der Verbindung $= M$,

$$\frac{N_1 \Phi(Z_1) + N_2 \Phi(Z_2) + \cdots N_i \Phi(Z_i)}{\Phi(Z_0)} = s \tag{6}$$

das Bremsvermögen der Verbindung, bezogen auf das Atom der Normalsubstanz. s erscheint hier unserer Voraussetzung entsprechend als Summe der Einzelbremsvermögen der Komponenten.

Lösen wir Gleichung (5) nach s auf, so erhalten wir

$$s = \frac{R_0 d_0 M}{R\,d\,A_0} \tag{7}$$

in Analogie zu Beziehung (3). Für Gase vereinfacht sich diese Beziehung noch, wenn man das zu untersuchende Gas von gleichem Druck und Temperatur wie die Normalsubstanz wählt. Führt man nämlich das molekulare Bremsvermögen s_m statt des atomaren Bremsvermögens s ein, bezieht also die Bremswirkung des Gasmoleküls auf das Molekül M_0 des Normalgases, so wird

$$s_m = \frac{R_0}{R}, \tag{8}$$

weil $d = kM$ und $d_0 = kM_0$ ist. Die molekularen Bremsvermögen verhalten sich also umgekehrt wie die Reichweiten. Für leicht kondensierbare Gase, sowie für überhitzte Dämpfe empfiehlt es sich allerdings, die Dichte durch Wägung zu bestimmen und s nach (7) zu berechnen.

Im folgenden wurde stets Sauerstoff ($A = 16$, $\sqrt{A} = 4$, $Z = 8$, $\sqrt{Z} = 2{,}83$) als Normalsubstanz benutzt, um ein Bezugselement von definiertem Atomgewicht und Stellenzahl zu haben. Als Reichweite R_0 wurde der von Taylor gemessene Wert $R_0 = 60{,}6$ mm = der mittleren Reichweite der RaC-α-Strahlen in Sauerstoff bei 15° und 760 mm verwendet [1]).

[1]) In einer früheren Abhandlung (Phys. ZS. **21**, 588—590, 1920) war, ohne näher auf die theoretische Begründung einzugehen, der Versuch gemacht worden, die nach der Keilmethode beobachteten Reichweiten R_s durch empirische Formeln darzustellen. Auch für Elemente hoher Stellenzahl (bis Pb), welche

In der folgenden Tabelle 1 sind die Bremsvermögen für eine Reihe von Elementen berechnet worden. Die zugehörigen Reichweitemessungen sind teils von Bragg, Kleemann und Taylor, teils vom Verfasser für Metalle nach der Keilmethode, für Gase und Flüssigkeiten teilweise nach den direkten Methoden der folgenden Abhandlung Traubenberg und Philipp ausgeführt worden. In der Rubrik „Bemerkungen" sind Angaben darüber enthalten, ob das Bremsvermögen aus dem Element selbst oder aus einer Verbindung ermittelt worden ist. Da, wie wir später sehen werden, das Bremsvermögen nicht in allen Fällen eine additive Eigenschaft ist, wäre es an sich natürlich wünschenswert gewesen, für die Werte der Tabelle 1 nur reine Elemente zu verwerten, was aber in vielen Fällen nicht möglich war.

Die Ergebnisse der Tabelle 1 sind in der Figur (S. 401) graphisch dargestellt worden. Als Abszisse wurde die Quadratwurzel aus der Stellenzahl, als Ordinate das Bremsvermögen der untersuchten Elemente aufgetragen. Das Bremsvermögen von Be, C, Br und J mußte aus Legierungen bzw. Verbindungen dieser Elemente entnommen und

---

nach der Braggschen Formel $R_s = \frac{\sqrt{A_s}}{d_s} \frac{d_N}{\sqrt{A_N}} R_N$ systematische Abweichungen zeigen, ließen sich die Beobachtungen gut darstellen durch die Formel $R_s = \frac{\sqrt{Z_s}}{d_s} \frac{d_N}{\sqrt{Z_N}} R_N$. Der sich hieraus ergebende Ausdruck $K = \frac{R_s d_s}{\sqrt{Z_s}}$ erwies sich innerhalb der Meßgenauigkeit von Sauerstoff ab als konstant. Für Verbindungen war empirisch in Analogie zur obigen Formel die Beziehung

$$R_s = \frac{p_1\sqrt{Z_1} + p_2\sqrt{Z_2} + \cdots p_n\sqrt{Z_n}}{d_s} \cdot \frac{d_N}{\sqrt{Z_N}} \cdot R_N$$

aufgestellt worden, worin $p_1 \ldots p_n$ die relativen Atomzahlen bedeuten. Diese Formel, welche in ihrem Aufbau abweichend von der Braggschen (richtigen) Formel (5) in der vorliegenden Arbeit ist, ergab allerdings für eine große Zahl Verbindungen, an welchen zunächst ihre Berechtigung geprüft wurde, z. B. CO, CO_2, SiO_2, mit (5) auf etwa 1 Proz. übereinstimmende Werte. Für Verbindungen aber, in denen Elemente von stark verschiedenem Atomgewicht vereinigt sind, zeigte die obige Beziehung erheblich abweichende Werte vom Braggschen Ausdruck, für CH_3Br bis 100 Proz. und für die Beryllium-Silber-Legierung etwa 30 Proz. Das Bremsvermögen von Beryllium wurde deswegen jetzt nach (5) bzw. (7) neu berechnet und fügt sich leidlich dem Kurvenverlauf der Fig. 1 ein. Allerdings scheint der Wert desselben etwas zu groß zu sein, was wohl auf Meßfehler zurückzuführen sein wird. Über die Konstitution des Be-Keiles siehe Phys. ZS., l. c.

In der vorliegenden Arbeit wurden etwas abweichende Bezeichnungen gewählt, indem die auf die zu untersuchende Substanz bezogenen Größen ohne Index und die auf die Normalsubstanz bezogenen mit dem Index „0" eingeführt wurden.

27*

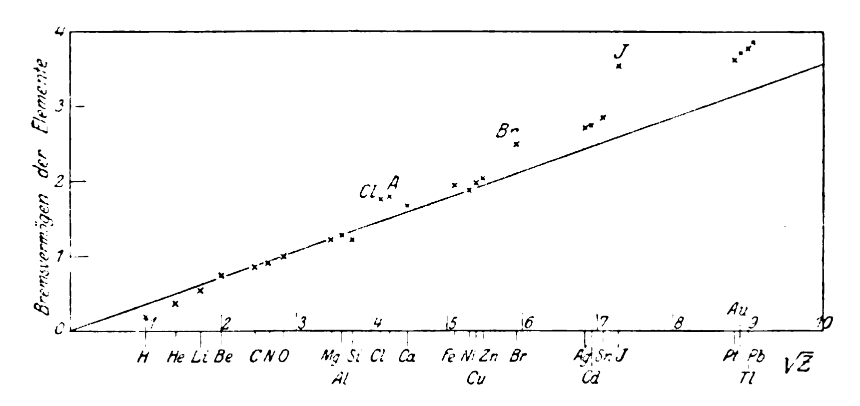


Tabelle 1.

Element	Z	$\sqrt{Z}$	s	$\frac{s}{\sqrt{Z}}$	Bemerkungen
Wasserstoff	1	1,00	0,200	0,20	ber. nach (8) aus den Taylorschen mittleren Reichweiten
Helium	2	1,41	0,380	0,27	" " " " " " " "
Lithium	3	1,73	0,519	0,30	ber. nach (3), Reichweite nach Keilmethode Tr.
Beryllium	4	2,00	0,750	0,38	ber. nach (7) aus einer Be—Ag-Legierung, Reichw. nach Keilmeth. Tr.
Kohlenstoff	6	2,45	0,864	0,35	ber. aus CO und CO_2, Bragg, l. c., S. 59
Stickstoff	7	2,64	0,939	0,36	" " "
Sauerstoff	8	2,83	1,00	0,36	Normalsubstanz; $s = 1,00$
Magnesium	12	3,46	1,23	0,36	ber. nach (3), Reichweite nach Keilmethode Tr.
Aluminium	13	3,60	1,27	0,35	" " " " " " "
Silicium	14	3,74	1,23	0,33	ber. nach (7) aus SiO_2, Reichweite nach Keilmethode Tr.
Chlor	17	4,12	1,76	0,43	ber. nach (7) aus dem Cl-Molekül, Reichw. n. direkter Meth. Tr. u. Ph.
Argon	18	4,24	1,80	0,43	s nach Bragg, l. c., S. 78 umgerechn. auf das O-Atom
Calcium	20	4,47	1,69	0,38	ber. nach (3), Reichweite nach Keilmethode Tr.
Eisen	26	5,10	1,96	0,39	" " " " " " "
Nickel	28	5,29	1,89	0,36	" " " " " " "
Kupfer	29	5,39	2,00	0,37	" " " " " " "
Zink	30	5,47	2,05	0,38	" " " " " " "
Brom	35	5,91	2,51	0,42	ber. nach (7) aus CH_3Br, Reichweite nach direkter Meth. Tr. u. Ph.
Silber	47	6,85	2,74	0,40	ber. nach (3), Reichweite nach Keilmethode Tr.
Cadmium	48	6,92	2,75	0,40	" " " " " " "
Zinn	50	7,06	2,86	0,41	" " " " " " "
Jod	53	7,27	3,55	0,49	ber. nach (7) aus CH_3J, Reichweite nach direkter Meth. Tr. u. Ph.
Platin	78	8,83	3,64	0,41	ber. nach (3), Reichweite nach Keilmethode Tr.
Gold	79	8,89	3,73	0,42	" " " " " " "
Thallium	81	9,00	3,76	0,42	" " " " " " "
Blei	82	9,05	3,86	0,43	" " " " " " "

dabei das rein additive Verhalten der Bremsvermögen angenommen werden. Für CO und CO_2 ist dies nach den Präzisionsmessungen von Bragg jedenfalls berechtigt. Das Bremsvermögen von Br und J wurde aus dem von CH_3Br und CH_3J ermittelt und dabei wurde für CH_3 das Bremsvermögen 1,42 angenommen, wie es sich aus den Braggschen Messungen für Kohlenwasserstoffverbindungen ergibt.

Um den Zusammenhang zwischen Bremsvermögen und Stellenzahl besser überblicken zu können, haben wir in Fig. 1 vom Nullpunkt ausgehend durch die entsprechenden Punkte der Elemente C, O, Mg und Al, für welche, wie aus der Tabelle hervorgeht, strenge Proportionalität zwischen Bremsvermögen und $\sqrt{Z}$ besteht, eine Gerade gezogen. Es zeigt sich nun deutlich, daß H, He und Li stark unterhalb dieser Geraden, die Elemente mit höherer Stellenzahl systematisch oberhalb derselben liegen. Während es nun möglich ist, durch die



eingezeichneten Punkte für Si, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Pt, Au, Te und Pb eine ausgeglichene Kurve zu ziehen, welche für steigende Stellenzahl immer mehr von der Geraden nach oben abweicht, so liegen die Punkte für die Elemente Cl, Ar, Br und J deutlich auch noch oberhalb dieser Kurve, ein Verhalten, welches die Vermutung nahe legt, daß die Elemente mit hohem Atomvolumen ein anormal großes Bremsvermögen besitzen. Durch sämtliche eingezeichnete Punkte unter Einschluß dieser Elemente eine ausgeglichene Kurve zu legen, ist wohl infolge der erreichten Meßgenauigkeit nicht statthaft.

Das Bremsvermögen von Verbindungen wurde von Bragg für eine rein additive Eigenschaft gehalten: „Das Hemmungsvermögen eines Moleküls ist sehr nahezu die Summe der Hemmungsvermögen der einzelnen Atome, aus denen dieses zusammengesetzt ist, aber die

Molekularionisation ist keineswegs immer die Summe der Atomionisationen“ (l. c., S. 74). Ferner: „Es kann kaum etwas Interessanteres geben, als eine Gruppe radioaktiver Phänomene zu finden, in welcher das additive Gesetz streng befolgt wird, und eine andere Gruppe, die zu der ersten in naher Beziehung steht, in welcher die Molekülverbindung einen gewissen kleinen Einfluß hat“ (l. c., S. 76 und 77).

Eine genauere Prüfung des vorliegenden Beobachtungsmaterials zeigt nun aber, daß für eine Reihe von Verbindungen das additive Gesetz der Bremsvermögen nicht erfüllt ist. Da nach der Bohrschen Vorstellung die Ringelektronen und ihre Bindung für das Bremsvermögen maßgebend sind, kann man erwarten, daß bei solchen Verbindungen eine Abweichung vom additiven Verhalten besonders deutlich hervortreten wird, bei denen Atome mit niedriger Stellenzahl = Elektronenzahl am Aufbau des Moleküls beteiligt sind. Man wird besonders beim H-Atom, welches nur ein Ringelektron besitzt, vermuten können, daß das Bremsvermögen des Wasserstoffs in verschiedenen Verbindungen nicht mit dem gleichen Betrage eingehen wird.

So erhalten wir aus dem Bremsvermögen des H-Moleküls (Taylor) für das H-Atom den Wert $s = 0{,}200$, hingegen aus den Verbindungen C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, CH_4 (Bragg) für das H-Atom in allen diesen Verbindungen den genauen Wert 0,187, aus NH_3 (Tr. u. Ph.) 0,173, aus HCl (Tr. u. Ph.) 0,16. Hingegen folgt aus den Braggschen Präzisionsmessungen für die Verbindungen CO_2 und CO strenge Gültigkeit des additiven Gesetzes.

Da wir das Bremsvermögen des H-Atoms dadurch erhalten, daß wir vom Gesamtbremsvermögen des Moleküls das Bremsvermögen der anderen Komponenten in Abzug bringen, z. B. bei HCl dadurch, daß wir vom Bremsvermögen des HCl-Moleküls = 1,92 das Bremsvermögen des Cl = 1,76 (erschlossen aus Cl_2) abziehen, machen wir die Voraussetzung, deren Berechtigung nicht erwiesen ist, daß Cl in Cl_2 und HCl in gleicher Weise bremst. Immerhin geht aus den angeführten Zahlen hervor, daß das Bremsvermögen nicht in allen Fällen eine additive Eigenschaft ist. Die Abnahme des Bremsvermögens des Wasserstoffs mit einer steigenden Heteropolarität der angeführten Verbindungen in Zusammenhang zu bringen, liegt nahe.

Für das Wassermolekül fanden wir ein Bremsvermögen = 1,53. Nach Abzug des Wertes für Sauerstoff erhalten wir für das H-Atom im Wasser den Wert 0,27. Das Wassermolekül hat also hier ein anormal hohes Bremsvermögen, was vielleicht in einer Assoziation der Wassermoleküle seine Ursache hat.



Solange es noch an einer genügend weit ausgebauten Theorie für den Bremsvorgang mangelt, möchte ich aus den erlangten experimentellen Daten zunächst keine weitergehenden theoretischen Schlüsse ziehen. Immerhin ist durch die Theorie von Bohr die Bremsung bei den ersten Elementen des periodischen Systems berechenbar geworden. Nachdem Bohr für Wasserstoff und Helium ausgezeichnete Übereinstimmung seiner Theorie mit den Taylorschen Reichweitewerten erhalten hatte, ergab sich, wie ich aus einer freundlichen Mitteilung von ihm ersehe, auch für das Verhältnis der Bremsvermögen von Wasserstoff und Lithium, letzteres meiner Reichweitemessung entnommen, der von der Theorie geforderte Wert.

Da in die von Bohr aufgestellten Beziehungen die Anzahl der Ringelektronen eingeht, so kann man auch rückwärts aus den experimentellen Daten auf die Zahl Z der Ringelektronen schließen und hat auf diese Weise eine recht genaue Methode zur Bestimmung dieser Zahl — für Lithium also 3 — bei den Elementen, die am Anfange des periodischen Systems stehen.

Es besteht die Absicht, die Messungen sowohl auf Elemente weiter auszudehnen, um die Lücken in der Tabelle 1 auszufüllen — hier sind besonders die Elemente von hohem Atomvolumen von Interesse —, als auch auf chemische Verbindungen, um aus der Gültigkeit bzw. dem Versagen des additiven Gesetzes der Bremsvermögen eventuell weitere Schlüsse auf den Aufbau der betreffenden Moleküle machen zu können.

Göttingen, Physikalisches Institut, April 1921.

Über zwei direkte Methoden zur Bestimmung der Reichweite von α-Strahlen in Flüssigkeiten und Gasen.

Von H. Rausch v. Traubenberg und K. Philipp.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1921.)

I. Die Reichweite in Flüssigkeiten ließ sich bis jetzt nach einer von W. Michl[1]) ausgearbeiteten photographischen Methode dadurch ermitteln, daß die Spuren der einzelnen von einem Strahler ausgehenden α-Teilchen sich direkt in der empfindlichen Schicht einer photographischen Platte markierten. Der Strahler und die photographische Platte waren dabei in die zu untersuchende Flüssigkeit eingebettet. Das an sich schöne Verfahren läßt sich naturgemäß nur bei solchen Flüssigkeiten anwenden, die die Emulsion nicht angreifen. Die langen Expositionszeiten und die etwas mühsame Auswertung der Beobachtungsresultate ließ die Ausarbeitung einer einfacheren Methode wünschenswert erscheinen. Bei einer Szintillationsmethode ist es jedoch nicht möglich, den Strahler und den Sidotschirm gleichzeitig in die Flüssigkeit einzubetten, da bei der geringen Reichweite in Flüssigkeiten eine exakte Abstandsmessung von Strahlungsquelle und Schirm durch die Grobkörnigkeit des Sidotpulvers, ganz abgesehen von der chemischen Einwirkung der Flüssigkeiten, unausführbar ist. Der Ersatz des Sidotschirmes durch einen Diamanten nach dem Vorgang von Regener[2]) scheitert an der Schwierigkeit in der Beschaffung genügend großer Diamanten von geeigneter Szintillationsempfindlichkeit. Wir haben, um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, bei unserer Methode den Strahler, eine kleine Kugel[3]), die durch Aktivierung in Radiumemanation zu einem RaC α-Strahler gemacht worden war, dicht unter der Oberfläche der Flüssigkeit angebracht. Die α-Strahlen durchdringen die Flüssigkeitsschicht oberhalb der Kugel und fallen dann auf einen Sidotschirm, der in etwa 1 mm Abstand über der Flüssigkeitsoberfläche befestigt ist. Wird nun die Dicke der Flüssigkeitsschicht durch Heben des Flüssigkeitsniveaus so weit vergrößert, bis die Szintillationen auf dem Sidotschirm verschwinden, so entspricht die

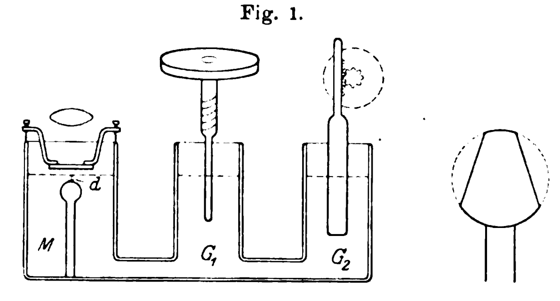
[1]) Wien. Ber. **123** [2a], 1965—1999, 1914.

[2]) Ber. d. Berl. Akad., S. 948—965, 1909.

[3]) Es wurde eine Kugellagerkugel von 4,5 mm Durchmesser und sehr exakten Dimensionen verwendet, welche, um die Fokusierung zu erleichtern, an der Vorder- und Rückseite abgeschliffen war (siehe Fig. 1).

auf diese Weise erhaltene Schichtdicke d (siehe Fig. 1) der Reichweite der α-Strahlen in der betreffenden Flüssigkeit. Die geringe Luftstrecke läßt sich dabei leicht als Korrektion ebenso wie bei der Keilmethode von H. Rausch v. Traubenberg [1]) in Anrechnung bringen. Das Heben und Senken des Flüssigkeitsniveaus wird durch Eintauchen von Drahtstiften verschiedenen Querschnitts in zwei mit dem Meßgefäß M — Trog mit planparallelen Glaswänden — kommunizierende Gefäße G_1 und G_2 in Grob- und Feinverstellung erzielt. Die Grobverstellung erfolgt mittels Zahn und Trieb, die Feinverstellung durch eine Schraube von geringer Ganghöhe. Die Verstellungsvorrichtungen sind an einem gesonderten Halter befestigt, um jede Erschütterung am Meßgefäß zu vermeiden. Um die Reichweite zahlenmäßig zu bestimmen, mißt man den Abstand zwischen der Kugel und ihrem an

Fig. 1.



der total reflektierenden Flüssigkeitsoberfläche zustande kommenden Spiegelbild mit Hilfe eines Mikroskops. Diese Strecke ist gleich dem doppelten Abstand zwischen Kugel und Oberfläche, also gleich der doppelten Reichweite. Das mit einer Okularskala versehene Mikroskop wird unter einem gewissen kleinen Neigungswinkel gegen die Horizontale eingestellt. Um die Fehler zu vermeiden, die dadurch entstehen, daß der optische Weg zum größten Teil in der Flüssigkeit verläuft, haben wir die Auswertung der Mikroskopskala genau unter den gleichen Bedingungen vorgenommen wie bei der Reichweitemessung. Zu diesem Zweck wurde dieselbe Kugel mit Hilfe einer Präzisionsmikrometerschraube einem Metallspiegel um genau meßbare Distanzen genähert. Hierbei waren Kugel und Spiegel in der betreffenden Flüssigkeit eingebettet und die optischen Wege bis zum Mikroskop genau gleich gewählt wie beim eigentlichen Versuch. Der Metallspiegel ersetzt bei dieser Eichung die total reflektierende Flüssigkeitsoberfläche. Als Eichwert für einen Skalenteil der Mikroskopskala ergab sich der Mittelwert 11,25 μ aus acht verschiedenen Messungen.

1) ZS. f. Phys. 2, 268—276, 1920.

Mit der beschriebenen Einrichtung haben wir die Reichweite der α-Strahlen des RaC in destilliertem Wasser gemessen. Wichtig bei diesen Messungen ist, daß die Strahlungsquelle so schwach gewählt wird, daß man bei Flüssigkeitsschichten kleiner als die Reichweite auf dem Schirm kein kontinuierliches Leuchten erhält, sondern noch deutlich einzelne Szintillationen unterscheiden kann, die man dann wie gesagt durch Heben der Flüssigkeitsoberfläche zum Verschwinden bringt. Die als Strahler dienende Kugel wurde bei unseren Messungen nur eine Minute aktiviert, dann mit Alkohol und fließendem Wasser gut abgewaschen, bevor sie in das eigentliche Meßgefäß gebracht wurde. Wir erhielten die folgenden Einstellungen im Mikroskop:

Datum	Einstellung	Beobachter	Datum	Einstellung	Beobachter
21. März	5,0	Tr	21. März	5,3	Tr
„	6,0	Ph	23. März	5,2	Tr
„	5,3	Tr	„	5,4	Tr
„	5,3	Ph	„	5,2	Tr
„	5,3	Tr	„	5,2	Tr
„	5,0	Ph	„	5,0	Tr

Das Mittel aus diesen 12 Einstellungen ist 5,26 Skalenteile. Daraus erhalten wir im Wasser eine Reichweite von: $R = 5{,}26 \,.\, 11{,}25 = 59{,}2\,\mu$ und unter Hinzurechnung der Korrektion für die etwa 1 mm dicke Luftschicht zwischen Wasseroberfläche und Sidotschirm $R = 59{,}2 + 0{,}84 = \mathbf{60{,}0\,\mu}$. Für die α-Strahlen des Poloniums fand W. Michl[1]) nach der photographischen Methode $32{,}0\,\mu$. Rechnet man diesen Wert nach der Beziehung $R = K v^3$ auf RaC um, so erhalten wir $R = 32{,}0 \cdot \frac{1{,}92^3}{1{,}58^3} = 57{,}8\,\mu$, einen auf 4 Proz. mit unserer Messung übereinstimmenden Wert. Unter Zugrundelegung der von Taylor[2]) gefundenen mittleren Reichweite in Sauerstoff $R_0 = 60{,}6$ mm berechnet sich das Bremsvermögen s des Wassermoleküls nach der Beziehung

$$s = \frac{R_0 \cdot \varrho_0 \cdot M}{R \cdot \varrho \cdot A_0} = \frac{60{,}6 \,.\, 1{,}35 \,.\, 10^{-3} \,.\, 18}{60 \,.\, 10^{-3} \,.\, 1 \,.\, 16} = 1{,}53.$$

Hierin bedeuten ϱ_0 und A_0 Dichte und Atomgewicht des Sauerstoffs, ϱ und M Dichte und Molekulargewicht des Wassers.

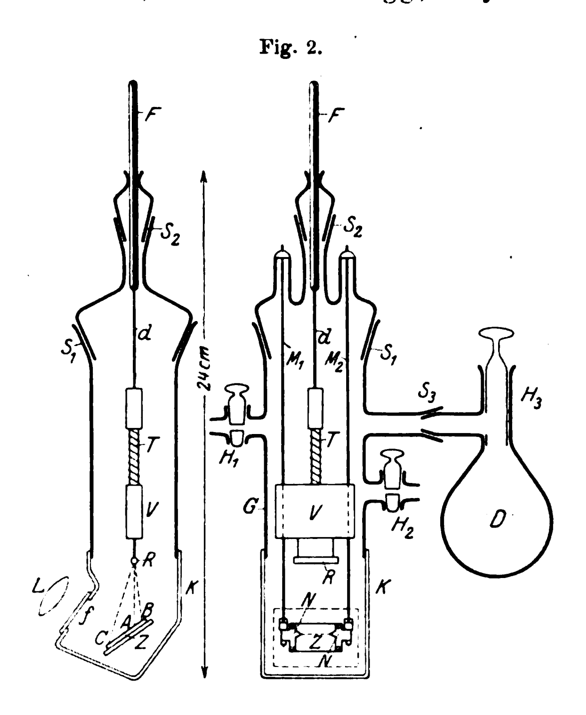
Für solche Flüssigkeiten und Lösungen, welche den Versuchsapparat, der bei unserer ersten Ausführung noch Metallteile enthielt, angreifen, müßte die Einrichtung nur aus Glas bestehen und die

[1]) W. Michl, l. c.
[2]) Phil. Mag. (6) **26**, 402, 1913.

α-Strahlen aussendende Kugel mit einem dünnen schützenden Überzug von bekanntem Luftäquivalent versehen werden. Wir beabsichtigen, mit diesen Einrichtungen eine größere Zahl von Flüssigkeiten und Lösungen zu untersuchen.

II. Nachdem es gelungen war, für feste Körper durch die Keilmethode und für Flüssigkeiten durch das oben beschriebene Verfahren einfache Methoden zur Reichweitebestimmung zu schaffen, arbeiteten wir auch ein einfaches Verfahren für Gase aus. Die Aufnahme der Ionisationskurven, wie sie von Bragg, Taylor und anderen

Fig. 2.



benutzt wurden, liefert zwar sehr genaue Werte, ebenso wie die Methode des Auszählens der Szintillationen, haben aber den Nachteil ziemlich komplizierter Apparatur respektive eines umständlichen Meßverfahrens. Wir haben deswegen eine von Herrn B. Gudden zuerst verwendete einfache Einrichtung zu einem sehr bequemen und recht genauen Reichweitemeßapparat für Gase ausgebildet. In Fig. 2, einer Skizze des verwendeten Apparates, bezeichnet *R* einen geradlinigen Draht, der vom Apparat leicht trennbar ist und durch Aktivierung in Ra-Emanation zu einem intensiven α-Strahler gemacht werden kann. Ist der aktivierte Draht einem schräg gestellten Sidotschirm *Z*

bis zu einer Entfernung RA genähert, welche der Reichweite entspricht, so werden alle α-Teilchen in Entfernungen kleiner als RA den Schirm zum Aufleuchten bringen, in Entfernungen größer als RA dieses nicht mehr vermögen. Wir erkennen auf dem Sidotschirm somit eine Trennungslinie zwischen hell und dunkel. Um die Lage dieser Trennungslinie fixieren zu können, sind auf dem Sidotschirm auf der Stelle A zwischen C und B zwei Metallspitzen N angebracht (siehe Fig. 2b), auf welche man die Trennungslinie helldunkel durch Annähern oder Entfernen des Strahlers R gerade einstellen kann. Der Strahler R läßt sich mittels einer Schraube T unter Zwischenschaltung des Gleitstückes V, welches zwischen zwei Metallstäben M_1 und M_2 läuft, in Feinverstellung verschieben. Die Entfernung zwischen dem Strahler R und den beiden Nasen N kann später kathetometrisch ausgemessen werden. Für Messungen in Luft ergibt sich auf diese Weise eine sehr einfache Apparatur. Um die Reichweitemessungen auch in anderen Gasen ausführen zu können wird die Vorrichtung mittels des Schliffes S_1 in ein luftdicht abschließendes Gefäß G eingesetzt. Die Hähne H_1 und H_2 dienen zur Evakuierung und Füllung. Durch Drehen am Schliffe S_2 läßt sich die Schraube T unter Zwischenschaltung des etwas federnden Drahtes d von außen drehen [1]). Der untere Teil des Gefäßes endet in einem Metallkasten K, welcher mit einem Glasfenster f versehen ist, durch welches man den Sidotschirm mit der Lupe L von außen betrachten kann. Um die Dichte des zu untersuchenden Gases zu bestimmen, deren Kenntnis zur Berechnung des Bremsvermögens notwendig ist, wird nach dem Vorgang von Bragg ein Kölbchen D mittels des Schliffes S_3 an das Gefäß G angesetzt. Die Messung erfolgt nun folgendermaßen: Nach Einsetzen des aktivierten Drahtes R wird der Apparat evakuiert, dann das zu untersuchende Gas bei H_1 eingeführt. Durch Drehen des Schliffes S_2 wird die Grenze hell-dunkel auf die Verbindungslinie der Nasen NN eingestellt und in diesem Moment der Hahn H_3 abgeschlossen. Später wird der Apparat bei S_1 auseinandergenommen und die Entfernung RA kathetometrisch ausgemessen. Das Gefäß D wird dann gewogen und daraus die Dichte bestimmt. Die Meßgenauigkeit ist eine recht gute. So läßt sich z. B. eine Reichweite von 60 bis 70 mm von verschiedenen Beobachtern auf weniger als $^1/_2$ mm genau einstellen. Ein Vergleich der erhaltenen

[1]) Da die Reichweite in den einzelnen Gasen sehr verschieden ist, empfiehlt es sich, auf annähernd richtige Reichweite durch entsprechendes Einkitten des Drahtes F im Schliff S_2 einzustellen, und die Feinverstellung durch die Schraube T vorzunehmen.

Reichweiten mit den Taylorschen Werten ergibt, daß man nicht auf die maximale, sondern auf die mittlere Reichweite einstellt.

Außer Luft haben wir mit der vorbeschriebenen Einrichtung die Gase CO, CO_2, CH_3Br, CH_3J, Cl_2, HCl und NH_3 untersucht. Teilweise sind diese Gase schon von Bragg untersucht worden. In der folgenden Tabelle sind seine Werte mit den unsrigen zusammengestellt. Die von Bragg angegebenen Bremsvermögen, die von ihm auf das Luftmolekül bezogen sind, sind durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{3,79}{4} \cdot 2$ auf das Sauerstoffatom als Einheit umgerechnet worden[1]).

Untersuchtes Gas	Wert des Bremsvermögens		Bemerkungen
	nach Bragg	nach Traubenberg und Philipp	
CO	1,87*	1,85	* Die Dichte wurde durch Wägung bestimmt.
CO_2	2,85*	2,78	
CH_3Br	3,85	3,93*	
CH_3J	4,90	4,97*	
Cl_2		3,51*	
HCl		1,92*	
NH_3		1,46*	

Die Gase CO_2, Cl_2 und NH_3 wurden Bomben entnommen und getrocknet. CO und HCl wurden von uns hergestellt[2]). CH_3Br- und CH_3J-Gas wurde durch Verdampfen der flüssigen Verbindung erhalten. Es ist möglich, daß sich die angegebenen Werte bei der beabsichtigten Wiederholung der Messungen durch noch sorgfältigere Reinigung der Gase verbessern lassen.

Wir beabsichtigen, diese Methode noch zu weiteren Reichweitemessungen in Gasen und Dämpfen zu benutzen, um die Probleme, die in der vorstehenden Abhandlung sich ergaben, weiter verfolgen zu können.

Göttingen, im Mai 1921. Physikal. Institut.

[1]) Siehe H. Rausch von Traubenberg, die vorstehende Arbeit.

[2]) Moser, Reindarstellung von Gasen, S. 51 Verfahren I. Travers, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 48 Verfahren b.

Über einen neuen Effekt der Strahlung.

Von **Fritz Weigert.**

(VI. Mitteilung.) — Mit sieben Abbildungen.

(Eingegangen am 3. Juni 1921.)

§ 37. Über die gerichteten Wirkungen des linear polarisierten Lichtes in Farbstoffschichten. Die ersten fünf Mitteilungen [1]) über die spezifischen Veränderungen, welche die linear polarisierte Strahlung in lichtempfindlichen Systemen hervorruft, waren im wesentlichen der Beschreibung und der quantitativen Untersuchung der gerichteten Effekte an den Photochloriden in Gelatine und Kollodiumschichten gewidmet. Die Veränderungen des Dichroismus und der Doppelbrechung in Abhängigkeit von den verschiedenen Farben bei der Erregung und Beobachtung der Schichten verliefen scheinbar regellos. Es gelang aber, einen einfacheren Überblick über die Erscheinungen zu gewinnen, nachdem direkt experimentell gezeigt worden war, daß die Farbenänderungen der erregten Systeme auf analoge Ursachen zurückzuführen sind, wie die Farben kolloider Systeme in verschiedenen Zuständen (V, § 36). Die Menge des eigentlich färbenden Bestandteiles der Photochloride, des feinverteilten metallischen Silbers, wird durch die Bestrahlung nicht verändert, es tritt also keine merkliche chemische Umwandlung ein. Die Farben veränderungen werden vielmehr durch kleinste räumliche Verlagerungen der färbenden Bestandteile in Mizellen hervorgerufen, deren Dimensionen und Abstände klein sind im Vergleich mit den Lichtwellen. Wir haben hiernach keine eigentlich photochemischen Prozesse vor uns.

Schon in den ersten Mitteilungen über den neuen Effekt (I, § 6; II, § 11), konnte gezeigt werden, daß außer den Photochloriden auch ganz andere Systeme, lichtempfindliche Farbstoffe in Kollodiumschichten, durch Erregen mit linear polarisiertem Licht dichroitisch und anisotrop werden. Hier findet aber gleichzeitig eine Ausbleichung durch Oxydation, also ein wahrer chemischer Prozeß statt, und die Vorgänge sind daher weniger einfach. Die Erscheinung ist offenbar eine recht allgemeine, und an anderer Stelle [2]) habe ich darauf hingewiesen, daß unter anderen die Farbstoffe der Cyaninreihe, der Tri-

---

[1]) Fritz Weigert, Verh. d. D. Physik. Ges. **21**, 479, 615, 623, 1919. — ZS. f. Physik **2**, 1, 1920; **3**, 437, 1920. Die Abschnitte sind fortlaufend numeriert. Hierauf wird im Text Bezug genommen.

[2]) Derselbe, Koll. ZS. **28**, 115, 1921.

phenylmethanreihe, die Fluoreszeine und das Methylenblau den Effekt zeigen. Immer findet ein Ausbleichen oder eine Nuancenänderung gleichzeitig mit dem Auftreten von Dichroismus und Doppelbrechung statt. Die qualitative Untersuchung ergab mittels des Polarisationsmikroskops ganz analoge Erscheinungen wie bei den Photochloridschichten: Die anomalen Farbenerscheinungen zwischen gekreuzten Nicols, deutliche qualitative Unterschiede bei der Erregung mit verschiedenen Spektralfarben, die Ausbildung einer optischen Achse parallel der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors in den neuen anisotropen Gebilden, den sogenannten indirekten Effekt, d. h. eine verschiedene Wirkung von linear- und zirkularpolarisiertem Licht derselben Intensität, so daß kaum mehr daran zu zweifeln ist, daß in den Photochlorid- und Farbstoffschichten die primäre Wirkung des Lichtes, welche zur Abbildung der Polarisationsebene führt, die gleiche ist.

Der wesentliche Unterschied besteht in der Tatsache, daß bei den Farbstoffschichten der chemische Vorgang nicht auszuschließen ist, während dies bei den Photochloridschichten, in denen ja die Belichtung zu einer chemischen Neuabscheidung von Silber führen kann, durch geeignete Mittel, Auswaschen usw., weitgehend möglich war[1]). Die Beziehungen zwischen den gerichteten primären Lichtwirkungen und den chemischen Vorgängen lassen sich nur durch quantitative Messungen feststellen.

Als erstes Objekt wurden Cyaninkollodiumschichten eingehender untersucht, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Erscheinungen auch bei den anderen Farbstoffen ganz analog verlaufen. Die Meßmethoden waren dieselben, wie sie früher beschrieben sind. Sie waren den ersten quantitativen Versuchen (II, § 11) überlegen. Ihre Modifikationen für den speziellen Zweck sollen in der Zeitschrift für Physikalische Chemie wiedergegeben werden, während hier nur einige wesentliche Ergebnisse mitgeteilt werden sollen.

§ 38. Über die Wirkung des Sauerstoffs. Über das Ausbleichen von Cyaninkollodiumschichten durch Belichten sind von Lasareff[2]) einige sehr interessante quantitative Versuche ausgeführt worden, die im Abschnitt 39 und 40 näher besprochen werden sollen. Hier sei nur mitgeteilt, daß Lasareff festgestellt hat, daß die Ausbleichgeschwindigkeit durch Sauerstoffentzug bei der Belichtung weitgehend verringert wird, daß sie aber auch bei vollkommener Ab-

[1]) Fritz Weigert, Ann. d. Phys. **63**, 681, 1920. II B.

[2]) P. Lasareff, Ann. d. Phys. **24**, 661, 1907; **37**, 812, 1912; ZS. f. phys. Chem. **78**, 657, 1912; **98**, 94, 1921.

wesenheit von Sauerstoff noch merklich ist. Nur in bindemittelfreien Cyaninschichten bleicht der Farbstoff bei Abwesenheit von Sauerstoff im Licht überhaupt nicht aus [1]). Wir haben also durch Sauerstoffentzug die Möglichkeit, die chemische Oxydation in den Kollodiumschichten teilweise zu unterdrücken, und es war zu erwarten, daß bei Erregung mit polarisiertem Licht die gerichteten Effekte viel reiner hervortraten. Dies war um so wahrscheinlicher, als die Versuche an den Photochloridschichten ja gezeigt hatten, daß ein nachträglicher chemischer Prozeß in den durch Belichtung dichroitisch gewordenen Systemen, wie er z. B. bei den chemischen Verstärkungsmethoden vorliegt, die gerichteten Effekte vollkommen vernichtet (V, § 30).

Die Versuche zeigten das entgegengesetzte Resultat, daß in den Farbstoffdichten die dichroitischen Effekte bei Abwesenheit von Sauerstoff bei der Erregung mit polarisiertem Licht in demselben Maße schwächer wurden wie die Ausbleichung.

Hierzu wurde eine Cyaninkollodiumschicht in der gewöhnlichen Weise [2]) mit Bogenlicht erregt, das durch ein Kaliumchromat-Gelbfilter gefiltert war, und von Zeit zu Zeit die Extinktion im Quecksilber-Gelb, -Grün und -Blau mittels eines König-Martens-Spektralphotometers und der Dichroismus mittels des Halbschatten-Dichrometers gemessen [3]). Um unter Luftabschluß arbeiten zu können, wurde die Schicht einfach mit einer reinen Quecksilberoberfläche in Kontakt gebracht und von der Glasseite erregt. Stehende Lichtwellen bilden sich in der stark absorbierenden Cyaninbande nicht aus. Für gleichartige Belichtungsverhältnisse bei Gegenwart und Abwesenheit von Luft wurde gesorgt.

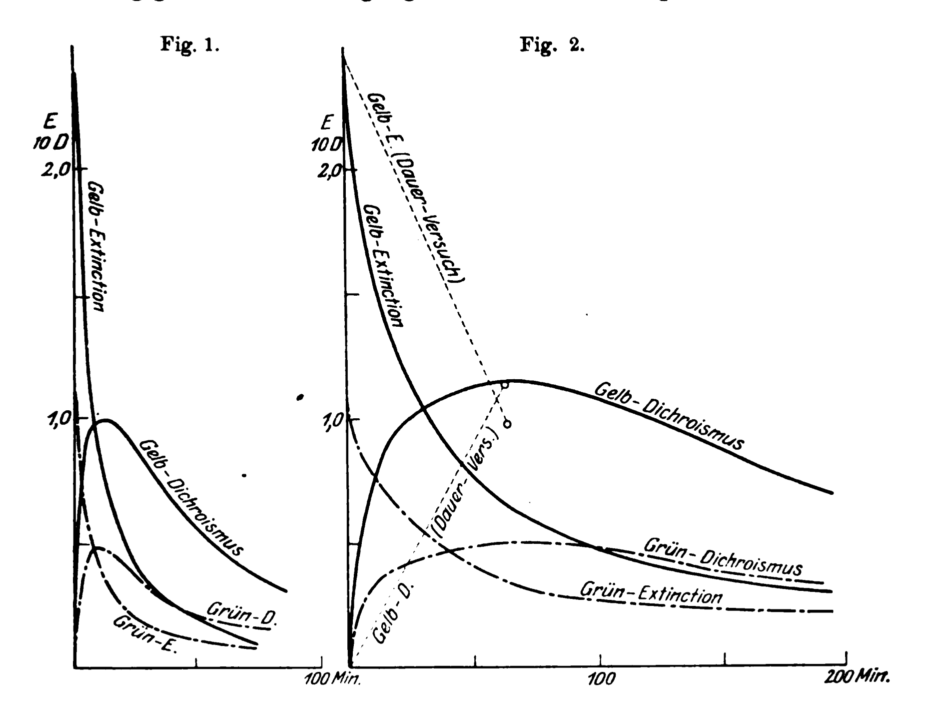
In den beiden Diagrammen Fig. 1 und 2 ist auf der Abszisse die Erregungszeit in Minuten, auf der Ordinate die Extinktion und der Dichroismus im Grün und Gelb aufgetragen, wobei für den Dichroismus wie früher $\log I_e/I_m$ gesetzt ist, wo I_e und I_m die bei der Messung in der Schwingungsrichtung des elektrischen und magnetischen Vektors der Erregungsstrahlung durchgelassenen Intensitäten bedeuten. Fig. 1 enthält die Ergebnisse bei Gegenwart und Fig. 2 bei Abschluß der Luft.

Die Schicht verändert sich also mit und ohne Luft in ganz analoger Weise, sowohl in bezug auf die Absorption wie auf den Dichroismus. Nur findet die Veränderung ohne Luftsauerstoff etwa viermal langsamer statt. Durch das häufige Abnehmen vom Queck-

[1]) Vgl. auch Worel, Eders Jahrbuch f. Photogr. **18**, 42, 1904; **19**, 7, 1905.
[2]) Ann. d. Phys. **63**, 683, 1920.
[3]) Ebenda S. 712.

silber zur Messung konnte sich die Farbstoffschicht immer wieder mit Sauerstoff beladen. Um dies zu vermeiden, wurde ein Versuch über 64 Minuten ausgedehnt. Die in Fig. 2 durch die Kreise angedeuteten, mit dem Anfangswert durch die punktierte Linie verbundenen Resultate dieses Dauerversuchs zeigen, daß in diesem Falle die Veränderung der Extinktion und des Dichroismus noch langsamer erfolgt.

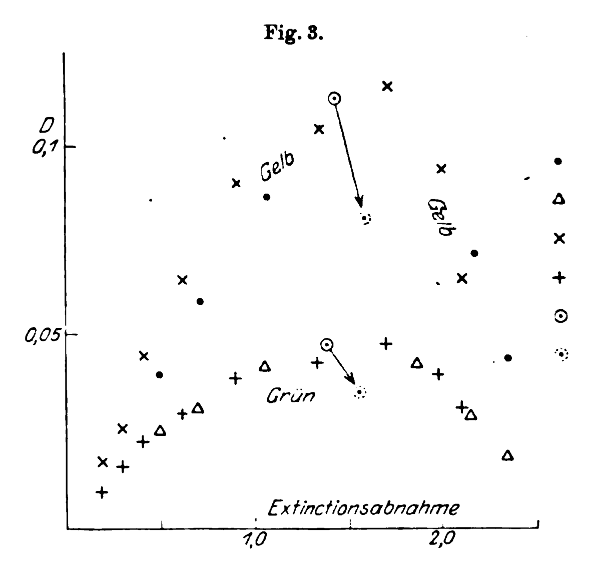
In der Fig. 3 sind die Versuchsergebnisse so eingetragen, daß, unabhängig von der Erregungszeit, die Beziehung zwischen der



Extinktionsabnahme (auf der Abszisse) der im Anfang gleich gefärbten Schichten und dem Dichroismus (auf der Ordinate) klar zum Ausdruck kommt. Die Punkte und Dreiecke entsprechen dem Luftversuch, die liegenden und stehenden Kreuze dem Luftabschlußversuch für Gelb und Grün und die Kreise dem Dauerversuch. Abgesehen von der etwas höheren Lage der Luftabschlußpunkte für Gelb, entspricht, unabhängig von den äußeren Bedingungen, einer bestimmten Extinktionsabnahme ein bestimmter Dichroismus. Die gerichteten Effekte und das Ausbleichen sind also in der gleichen Weise an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden.

In der Fig. 3 sind noch zwei andere Punkte, durch eine Linie mit dem Ergebnis des Dauerversuches verbunden, eingetragen. Sie entsprechen einer Wiederholung der Messungen nach zweitägigem Stehen im Dunkeln an der Luft. Die Ausbleichung wurde dadurch verstärkt, aber der Dichroismus nahm ab. Da dieser Punkt ganz aus der Kurve, sowohl im Grün als auch im Gelb, herausfällt, ist diese Nachwirkung durch einen anderen Prozeß bewirkt, wie das Ausbleichen während der Bestrahlung. Es entspricht dies einer nachträglichen chemischen Reaktion unter teilweiser Vernichtung des Dichroismus, wie wir sie bei der Oxydation des Silbers in den Photochloriden bei den Verstärkungsoperationen kennengelernt haben, bei der ja auch der Dichroismus vernichtet wird. Die etwas tiefere Lage

Fig. 3.



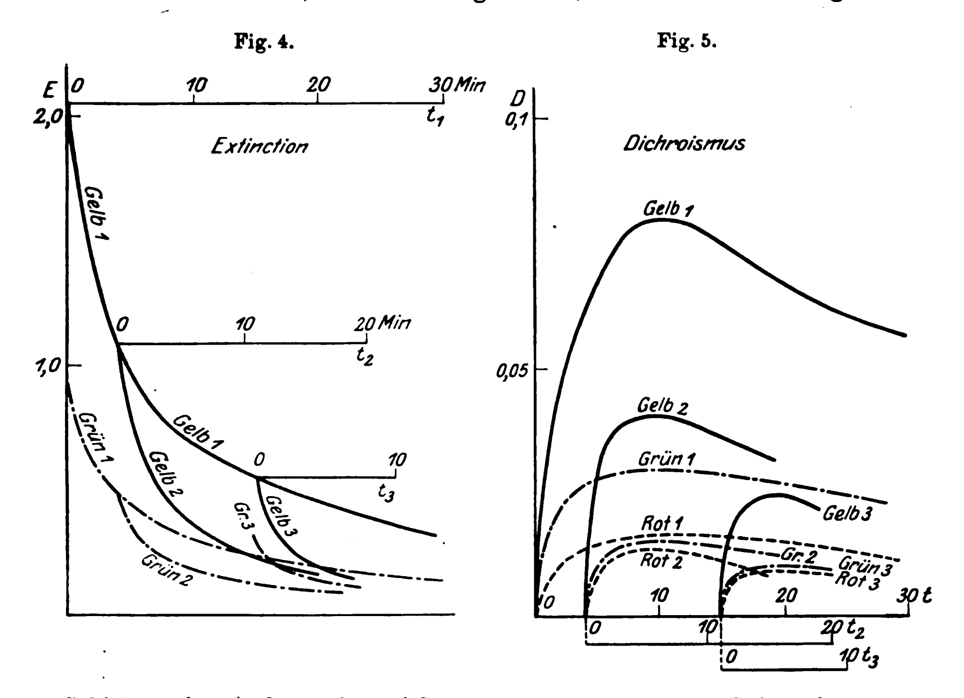
der Punkte in dem „Luft“versuch ist auf ein gleichzeitiges Stattfinden dieses im Sinne einer Verminderung des Dichroismus liegenden Dunkelvorganges zurückzuführen.

§ 39. **Über den Einfluß der Farbstoffkonzentration.** Von Lasareff ist auf Grund seiner Versuche in Farbstoffkollodiumschichten der Satz ausgesprochen worden, daß die Ausbleichgeschwindigkeit bei Erregung mit monochromatischem Licht proportional der vom Farbstoff absorbierten Strahlungsenergie ist. Von diesem Standpunkt aus war der Verlauf der Kurve in den Fig. 1 und 2 unerwartet, denn da die Hauptwirkung der erregenden Strahlung wahrscheinlich im Maximum der Absorptionsbande, also im Gelb liegt, und da auch

bei der Extinktion $E = 1$ noch 90 Proz. des Lichtes in der Schicht absorbiert werden und daher wirksam sind, war bis in diese Gegend ein praktisch geradliniger Abfall der Extinktion zu erwarten. Tatsächlich wird aber der erste rapide Abfall der Extinktion und der scharfe Anstieg des Dichroismus sehr bald erheblich flacher. Dies ist besonders auffällig für die dichrometrischen Kurven, welche ungefähr bei der Extinktion 1 ein Maximum passieren.

Um diese Anomalie aufzuklären, wurden heller angefärbte Schichten untersucht, und dabei ergab sich, daß die noch unerregten

Fig. 4. Fig. 5.



Schichten im Anfang eine viel größere Lichtempfindlichkeit zeigten, als die schon teilweise ausgeblichenen, selbst wenn die von diesen absorbierte Lichtmenge größer war als in den frischen Präparaten. Dies geht am übersichtlichsten aus den Fig. 4 und 5 hervor, in denen für einen Luftversuch wie in Fig. 1 und 2 die Veränderung der Extinktion und des Dichroismus mit der Bestrahlungszeit eingetragen ist. Es wurden drei verschieden dunkel angefärbte Farbstoffschichten 1, 2 und 3 untersucht, deren Gelbextinktion im frischen Zustand 2,097, 1,097 und 0,551 war. Die Veränderung der dunkelsten Schicht wurde möglichst weit verfolgt. Die Zeitachsen t_2 und t_3 für die Versuche mit den helleren Schichten wurden dann so in sich selbst

verschoben, daß ihr Nullpunkt an der Stelle war, wo die Gelbextinktion der teilweise ausgeblichenen dunkelsten Schicht denselben Wert hat, wie bei der noch unerregten helleren. Wenn nur die absorbierte Lichtmenge für den Verlauf maßgebend wäre, müßten alle drei Kurven zusammenfallen. Das geschieht aber nicht. Die anfängliche Lichtempfindlichkeit ist in den unerregten Schichten viel größer als in denen, die schon längere Zeit der Bestrahlung ausgesetzt waren.

Für die dichrometrischen Gelb-, Grün- und Rotkurven der Fig. 5 ist das besonders auffallend. Der Dichroismus muß notwendig bei der Erregungszeit *0* auch = 0 sein, aber falls nur die absolute Lichtabsorption den Verlauf bestimmt, müßte wenigstens die Neigung der Kurven bei derselben Extinktion in allen Fällen die gleiche sein. Dies ist auch nicht annähernd der Fall, und es kommt sogar vor, daß ein Ansteigen bei der unerregten helleren Schicht in ein Gebiet fällt, wo bei den schon teilweise ausgeblichenen dunkleren Schichten das Maximum weit überschritten ist.

§ 40. Über photochemische „Grundgesetze". Die Ergebnisse der vorliegenden Versuche veranlassen mich, gegen eine Behauptung Stellung zu nehmen, welche von Plotnikow[1]) in die photochemische Literatur eingeführt worden ist. Plotnikow formuliert einige sogenannte photochemische „Grundgesetze", die den quantitativen Verlauf aller Lichtreaktionen regeln sollen. Es soll hier nicht auf die Diskussion der sogenannten Gesetze von der „Stationarität" und von der „Additivität" eingegangen werden, sondern nur auf das zweite „Grundgesetz", dem Plotnikow selbst scheinbar die größte Bedeutung beimißt, und das er nach dem kürzlich erschienenen „Lehrbuch der allgemeinen Photochemie" auf S. 55 in der Form ausspricht, „daß die umgesetzten Stoffmengen in dem ganzen Bereiche des Streifens der photochemischen Absorption, unabhängig von der Wellenlänge, der absorbierten Lichtmenge proportional sind: der Ausnutzungsfaktor und der Temperaturkoeffizient bleiben ebenfalls unverändert." Die Grundlage dieses Gesetzes sind die schon erwähnten Versuche von Lasareff über das Ausbleichen der Farbstoffkollodiumschichten, aus welchen in der Tat eine derartige Proportionalität hervorgeht. Leider hatte aber Lasareff seine Versuche nicht in ausreichender Weise modifiziert, sondern nur ziemlich weitgehende Ausbleichungen nach bestimmten Erregungszeiten untersucht.

[1]) Joh. Plotnikow, Photochemie, S. 70, 1910. Vgl. auch Lasareff, ZS. f. phys. Chem. 98, 94, 1921.



Die Versuche des vorigen Abschnittes, welche übrigens in natürlichem und einfarbigem Licht den analogen Verlauf nehmen, zeigen nun, daß die Verhältnisse sich während der Belichtung sehr stark ändern. Nachdem die Ausbleichung nur etwas vorgeschritten ist, tritt eine sehr starke Verlangsamung ein, und die von Lasareff zur Berechnung verwendeten weitgehenden Ausbleichungen stellen einen Integralwert von der zunächst vollkommen unbekannten Funktion dar, welche die Ausbleichgeschwindigkeit mit der Erregungszeit, Intensität und Farbe verbindet. Dies geht ohne allen Zweifel aus der Fig. 4 hervor. Bei derselben photometrisch gemessenen Extinktion kann die Reaktionsgeschwindigkeit je nach der Vorgeschichte der Schichten vollkommen verschieden sein.

Da Plotnikow außer den Lasareffschen Versuchsergebnissen, welche, wie es scheint, durch einen Zufall so gut stimmten, keine weiteren direkten experimentellen Stützen für sein „Grundgesetz" besitzt, so muß es vorläufig aus der Literatur gestrichen werden, und damit verlieren natürlich auch die sämtlichen Schlußfolgerungen, welche Plotnikow in seinen Arbeiten und in dem Lehrbuch aus ihm ableitet, ihre Grundlage.

Daß das von dem photochemischen System absorbierte Licht in erster Linie für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist, ist natürlich selbstverständlich. Die Abhängigkeit des Ausnutzungsfaktors von der Frequenz der erregenden Strahlung kann aber nur durch experimentelle Arbeit erkannt werden und nicht durch die dogmatische Fassung eines „Grundgesetzes" durch Herrn Plotnikow. Sehr bedenklich ist diese schon dadurch, daß ihre Forderungen im Widerspruch mit dem theoretisch wohlbegründeten photochemischen Äquivalentgesetz von Einstein stehen, dessen Gültigkeit durch die Arbeiten Warburgs, wenigstens in einfachen Fällen, experimentell erwiesen ist.

§ 41. Die Beziehungen zwischen Extinktionsänderung und Dichroismus. An den Photochloridschichten wurden noch nicht sehr zahlreiche gleichzeitige Messungen über die zeitliche Veränderung der Extinktion und des Dichroismus bei polarisierter Erregung ausgeführt. Das in einem Diagramm dargestellte Beispiel auf S. 712 der ausführlichen Arbeit in den Annalen der Physik[1]) zeigt jedoch schon, daß beide Werte sich qualitativ und quantitativ in gleicher Weise verändern. Die absoluten Veränderungen der Extinktion sind fast ausschließlich dadurch bewirkt, daß in der Richtung des elektrischen Vektors der erregenden Strahlung die

[1]) Fritz Weigert, Ann. d. Phys. **63**, 700, 1920.

Durchlässigkeit beim normalen Effekt wächst und beim inversen Effekt geringer wird. So fallen auch die Umkehrpunkte in beiden Kurven zusammen.

Aus den Fig. 1 bis 5 geht hervor, daß die Verhältnisse bei den Farbstoffschichten nicht so einfach sind. Die Extinktion nimmt dauernd ab und der Dichroismus geht durch ein Maximum [1]). Qualitativ sind die Veränderungen also ganz verschieden. Aber auch quantitativ gilt dasselbe. So entspricht in dem in Fig. 1 dargestellten Versuch einer Veränderung der Extinktion im Gelb um 0,46 in 1 Minute eine Zunahme des Dichroismus um nur 0,041. Nach 8 Minuten hat der Dichroismus in dem Luftversuch sein Maximum mit 0,1 erreicht, während die Extinktion um 1,38 abgenommen hat. Immer ist der Dichroismus in dem Anfangsstadium sehr viel schwächer als die Extinktion.

Trotz dieses für den Dichroismus ungünstigen Verhältnisses zeigte sich doch, daß die Verfolgung des Dichroismus bei der polarisierten Erregung einen sichereren Einblick in den Verlauf der Erscheinungen erlaubt als die photometrischen Bestimmungen, weil die Meßgenauigkeit mittels des Halbschattendichrometers t [2]) ungefähr 100 mal genauer ist, als die Messungen mit dem König-Martensschen Spektralphotometer. Die beabsichtigten Neubestimmungen mit der eleganten, von Halban [3]) ausgearbeiteten photoelektrischen Methode werden vermutlich die Entscheidung wieder zugunsten der Extinktionsmessungen verschieben.

Allein die Tatsache, daß die Extinktion sich bei der Erregung nur im Sinne einer Abnahme ändert, genügt zur Deutung eines Maximums des Dichroismus. Denn da dieser nur auf dem Verhältnis der in den beiden Hauptschwingungsrichtungen durchgelassenen Lichtintensitäten beruht, muß er notwendig beim Verschwinden jeder Absorption nach dem völligen Ausbleichen gleichzeitig verschwinden. Da er auch vor der polarisierten Erregung gleich Null ist, muß zwischen den beiden Endpunkten ein Maximum liegen. Daß dieses aber nicht durch die Gesamtextinktion allein bestimmt ist, geht aus der verschiedenen Lage der Maxima in der Fig. 5 hervor.

§ 42. Der Einfluß der Farbe der erregenden Strahlung. Bei den Photochloriden wurden für jede Farbe ganz spezifische photometrische und dichroitische Veränderungen der Schicht beobachtet,

---

[1]) Dasselbe gilt auch für die Doppelbrechung, für deren Verlauf mit der Erregungszeit schon früher (II, § 11) ein Versuch mitgeteilt wurde.

[2]) Fritz Weigert, Ann. d. Phys. 63, 700, 1920.

[3]) H. v. Halban, ZS. f. physik. Chem. 96, 214, 1920.



welche die Deutung der bekannten Farbenanpassungen dieser Systeme ergaben. Daß auch bei den Farbstoffschichten Farbenanpassungen vorkommen, wurde schon in den früheren Mitteilungen erwähnt[1]). Die Effekte sind aber so außerordentlich schwach, und erst, wenn die Schicht fast vollkommen ausgebleicht ist, kann man eine schwache rötliche oder grünliche Nuance erkennen, je nachdem das Ausbleichen im roten oder blaugrünen Licht stattgefunden hatte. Diese wirkliche Farbenanpassung, welche man als „physiologische" bezeichnen kann, wird durch die Eigenfarbe des Farbstoffes vollkommen überdeckt und ist sehr schwer messend zu verfolgen.

Die Erfahrungen bei den Photochloriden haben nun gezeigt, daß es außer dieser „physiologischen" Farbenanpassung noch eine „photometrische" und „dichrometrische" gibt, welche sich allerdings nur zahlenmäßig durch eine bevorzugte Extinktionsabnahme oder ein stärkeres Anwachsen des positiven Dichroismus in der Erregungsfarbe ausdrückt. Besonders die dichrometrische Farbenanpassung kommt in den ersten Anfangsstadien der Erregung in den dichrometrischen Isochromaten sehr rein zum Ausdruck, lange bevor photometrische Unterschiede oder gar wirkliche Farbenänderungen erkannt werden.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, tritt auch bei den Cyaninkollodiumschichten eine dichrometrische Farbenanpassung ein, wenn zur Erregung rotes, gelbes oder grünes Licht verwendet wurde. Hierzu wurden sehr strenge Farbfilter verwendet, welche aus der Strahlung des Kohlebogens enge Spektralgebiete ausschnitten, welche entweder nur die gelbe oder nur die grüne Quecksilberlinie, mit welchen Farben die Messungen durchgeführt wurden, enthielten oder nur das Rot von etwa 640 $\mu\mu$ an. Die Cyaninbande wurde so in einen langwelligen roten, einen kurzwelligen grünen und einen mittleren gelben Teil zerlegt[2]).

Die Versuche wurden nur über 20 Minuten ausgedehnt und während der ersten 5 Minuten nur die Veränderung des Dichroismus verfolgt, weil die Extinktionsänderungen viel zu gering waren, um brauchbare Messungen zu machen. Bei Luftabschluß wurden nur Dauerversuche über 60 Minuten angestellt, welche ungefähr dieselben Veränderungen bewirkten, wie die Luftversuche in 20 Minuten. Sie sind in der ausführlichen Mitteilung wiedergegeben. In den Fig. 6 und 7 sind nur die dichrometrischen Anfangsmessungen während 5 Minuten eingetragen. Die eingetragenen Werte von E_0 (Gelb)

---

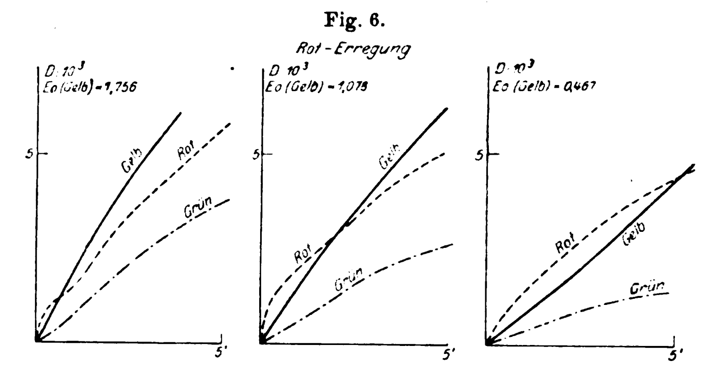
[1]) Koll. ZS.

[2]) Nähere Angaben über diese Filter sollen in der erwähnten ausführlichen Arbeit in der Zeitschrift für phys. Chemie gemacht werden.

bedeuten die Anfangsextinktionen im Gelb, sind also ein Maß für die Blaufärbung der Schicht.

Die Fig. 6 enthält die Ergebnisse bei Rot-Erregung in den verschieden stark angefärbten Schichten. In allen drei Teilfiguren ist der Anstieg der Rotkurve im Anfang steiler als das Gelb und Grün, bei wachsender Bestrahlungsdauer steigt aber Gelb über Rot hinaus, während Grün immer am tiefsten bleibt. Es ist aber auffallend, daß die Steilheit der Gelb- und Grünkurve mit abnehmender Farbstoffdichte immer geringer wird. So schneidet die Gelbkurve die Rotkurve in der dunkelsten Schicht nach einer halben, in der mittleren nach 2 und in der hellsten erst nach 5 Minuten. Grün bleibt immer weiter zurück. Die drei zusammengehörigen Diagramme bei Rot-, Gelb- und Grün-Erregung der Fig. 7 in annähernd gleichdunkeln

Fig. 6.



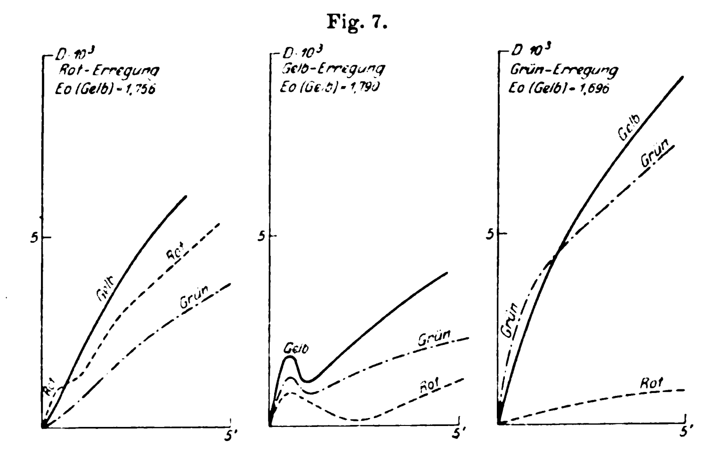
Schichten zeigen nun, daß im Anfang der Erregung immer diejenige Kurve steiler einsetzt als alle anderen, deren Farbe mit der Erregungsfarbe übereinstimmt. Auch für Gelb und Grün zeigen analoge, hier nicht wiedergegebene Diagramme, daß, entsprechend wie in Fig. 6, mit abnehmender Farbstoffdichte der Rot-Dichroismus bevorzugt wird. Die Gelbkurve, welche mitten in der Absorptionsbande des Cyanins liegt, wächst im Laufe der Erregung immer über alle anderen Kurven heraus.

Sehr auffallend sind auch die Unregelmäßigkeiten, für die Fig. 7, 2 ein Beispiel zeigt, in denen Umkehrungen und inverse Effekte zum Ausdruck kommen. Sie deuten an, daß in den absorbierenden Systemen besonders an der kurzwelligen Seite der Bande sehr verwickelte Vorgänge stattfinden, und sie entsprechen ganz den anomalen Erscheinungen für den Dichroismus der Photochloride bei Blauerregung Ebenso wie dort verlaufen die Erscheinungen um so regelmäßiger, je langwelliger die erregende Strahlung ist, und im kurzwelligen Lichte

treten mit der Zeit Störungen auf. Außerdem bevorzugen in ganz charakteristischer Weise dunkle Schichten den Dichroismus im Grün und helle Schichten im Rot.

Diese Tatsache geht auch aus dem ganzen Verlauf der Erscheinung hervor, für die als Beispiel nur die folgende Tabelle an dieser

Fig. 7.



Stelle mitgeteilt sei, welche die Extinktionsabnahme und die Zunahme des Dichroismus bei Rot-Erregung während 20 Minuten in einem Luftversuch enthält.

Rot-Erregung in Luft.

Zeit	Rot			Gelb			Grün		
	E	ΔE	$D \cdot 10^3$	E	ΔE	$D \cdot 10^3$	E	ΔE	$D \cdot 10^3$
0	0,146	—	—	0,467	—	—	0,228	—	—
20′	0,096	0,050	8,8	0,348	0,119	10,4	0,176	0,052	3,5
0	0,267	—	—	1,078	—	—	0,506	—	—
20′	0,218	0,049	11,8	1,916	0,162	16,1	0,431	0,075	6,3
0	0,364	—	—	1,756	—	—	0,842	—	—
20′	0,327	0,037	10,9	1,461	0,295	24,6	0,676	0,166	8,8

Eine dichrometrische Farbenanpassung kann man nach dieser relativ langen Bestrahlungsdauer nicht mehr erkennen, aber deutlich sieht man die Bevorzugung der Extinktionsabnahme des Dichroismus in den kürzeren Wellenlängen mit zunehmender Farbstoffdichte. Die Ungültigkeit der Lasareff-Plotnikowschen Regel sieht man hier bei einfarbiger Erregung sehr deutlich. Die im Rot absorbierte Lichtmenge beträgt bei den drei Farbstoffdichten im Anfang 28, 46 und 56 Proz. der auffallenden, die Extinktionsabnahme im Rot, die ja der umgesetzten Farbstoffmenge proportional ist: 0,050, 0,049 und 0,037

und die Zunahme des Dichroismus 0,0088, 0,0118 und 0,0109. Die Wirkungen laufen also teilweise im entgegengesetzten Sinne wie die absorbierten Lichtmengen. Wenn man dagegen bei Rot-Erregung dieselben Größen in Gelb und Grün mißt, erhält man Änderungen, die sogar schneller zunehmen als die eigentlich wirksame, im Rot absorbierte Lichtmenge. Je nach der Wahl der Farbe bei der Erregung und Messung kann man also jede beliebige Abhängigkeit von der Farbstoffdichte und absorbierten Lichtmenge erhalten. Bei Abschluß von Sauerstoff ergeben sich ganz ähnliche Verhältnisse.

Besonders wichtig scheint als Ergebnis dieses Abschnittes die Tatsache der dichrometrischen Farbenanpassung, welche lehrt, daß in den allerersten Anfangsstadien der Erregung, die in erster Linie wichtig für die Erforschung der Erscheinungen sind, das eigentliche Absorptionsmaximum des Farbstoffes im Gelb überhaupt seine Bedeutung verliert. Die Empfindlichkeit für die verschiedenen Farben verschiebt sich bei Veränderung der Farbstoffdichte einsinnig über das Gelb hinweg, als ob es gar nicht als Absorptionsmaximum vorhanden wäre.

Dieses in einseitiger Richtung verschiedene Verhalten der Meßfarben finden wir nun auch bei den Photochloriden wieder. Nur konnte in diesem Falle ein Zusammenhang mit der absoluten Gesamtabsorption möglich sein, weil ihr Wert auch einsinnig vom Rot über das Gelb nach dem Grün wächst. Daß man bei den Cyaninschichten in den Anfangsstadien der Erregung trotz des starken Absorptionsmaximums im Gelb dasselbe Bild sieht, spricht mit Sicherheit dafür, daß die Gesamtabsorption oder die Farbe der Systeme nicht in erster Linie maßgebend für ihre Lichtempfindlichkeit ist.

§ 43. Die Eigenschaften extrem heller Schichten. Die Ergebnisse des vorigen Abschnittes zeigen, daß besonders für die langwelligen Strahlen die Empfindlichkeit der Schichten mit abnehmender Farbstoffdichte wächst. Um dies in einem extremen Falle zu untersuchen, wurde eine Glasplatte mit einer nur ganz hell blauen Cyaninkollodiummischung übergossen. Nach dem Trocknen der Schicht war sie vollkommen farblos geworden, eine Erscheinung, auf welche in einer folgenden Mitteilung noch zurückgekommen werden soll. Der Verlauf eines solchen Versuches bei Erregung mit Bogenlicht, das durch ein Kaliumchromatfilter gelb gefärbt war, bei dem also die ganze Cyaninbande erregt wurde, ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Im Beginn des Versuches läßt sich die maximale Absorption im Gelb gerade noch photometrisch nachweisen, trotzdem die Schicht

Zeit (Min.)	Rot		Gelb		Grün	
	E	$D \cdot 10^3$	E	$D \cdot 10^3$	E	$D \cdot 10^3$
0	0,008	—	0,012	—	0,005	—
1	—	1,2	—	3,9	—	1,4
2	—	1,7	—	4,9	—	1,5
4	—	1,3	—	4,6	—	1,8
8	—	1,3	—	3,9	—	1,3
16	—	0,8	—	3,0	—	0,8

farblos erschien, und auch an der blauen Färbung beim Anfeuchten mit Alkohol erkannte man, daß der Farbstoff noch vorhanden war. Die Veränderung des Dichroismus ist aber recht bedeutend. Er durchläuft ein Maximum. Bei der ersten Messung nach 1 Minute war das charakteristische „Anfangsstadium“ schon weit überschritten.

Um eine ungefähre Schätzung der Zunahme der Lichtempfindlichkeit zu gewinnen, soll ein ähnlicher Versuch bei Roterregung mit einem analogen bei höherer Farbstoffdichte für Rot verglichen werden.

	Dunkle	Helle Schicht
Rot-Extinktion vor dem Versuch	0,364	etwa 0,008
Absorbierte Lichtmenge L	57 Proz.	etwa 2 Proz.
Dichroismus D nach 5 Minuten	0,0056	0,0010
Relative Empfindlichkeit $D/L \cdot 10^4$	1	5

Ähnliche Verhältnisse kann man auch aus dem Gelbversuch der Tabelle berechnen, bei dem die ganze Cyaninbande erregt wird. Jedenfalls wächst die Lichtempfindlichkeit erheblich mit abnehmender Farbstoffdichte.

Eine Verwertung derartiger Ergebnisse zur Berechnung des Ausnutzungsfaktors, die Lasareff[1]) auf Grund seiner Zahlen durchgeführt hat, und die Warburg[2]) zur Prüfung des Einsteinschen Gesetzes herangezogen hat, ist vorläufig noch nicht berechtigt, da die in § 42 nachgewiesenen Farbenanpassungen gezeigt haben, daß die Extinktionsänderungen nicht einfach mit der Abnahme der Farbstoffmengen in Beziehung stehen. Jedenfalls ergeben aber die Anfangswerte sehr viel höhere Zahlen als die Lasareffschen Integralwerte, und in sehr verdünnten Farbstoffschichten werden sie noch größer, so daß es nicht unwahrscheinlich ist, daß sich der Warburgsche Wert $0{,}005 \cdot 10^{-5}$ für die spezifische photochemische Wirkung φ bei reichlicher Gegenwart von Sauerstoff sehr stark erhöhen wird. Da ja außerdem die Zunahme der Lichtempfindlichkeit mit wachsender Wellenlänge für die verdünnten Schichten qualitativ festgestellt ist, scheint es nur noch eine

[1]) Lasareff, Ann. d. Phys. 24, 661, 1907.

[2]) E. Warburg, Berl. Akad. Ber. 1918, S. 1232.

Frage der Wahl der günstigsten Versuchsbedingungen und der richtigen Deutung der Absorptionsveränderungen zu sein, um das Einsteinsche Gesetz in diesem scheinbar so verwickelten Falle quantitativ zu bestätigen.

Die Ergebnisse in den sehr verdünnten Farbstoffschichten haben insofern eine allgemeinere Bedeutung für die Photochemie, weil sie ein neues Beispiel für den Einfluß sehr geringer Zusätze auf die Wirkung der Strahlung darstellen. Es sei hier nur an die optische Sensibilisierung der photographischen Platten durch sehr geringe Farbstoffmengen erinnert, die sicher eng mit den hier geschilderten Erscheinungen zusammenhängt. Dann an die Gegenwart der kleinen Metallspuren in den echten Phosphoren, an die Empfindlichkeit photochemischer und photoelektrischer Erscheinungen gegen geringe Spuren von Verunreinigungen, besonders Sauerstoff.

Hierzu gehört auch die Mitwirkung von Farbstoffen bei gewissen biologischen Lichtwirkungen. Zunächst bei den „photodynamischen" Prozessen, die vollkommen als Sensibilisierungen aufzufassen sind. Dann aber gewinnt für den Sehvorgang im Auge die Farblosigkeit der eigentlich farbenperzipierenden Elemente der Retina, der Zapfenaußenglieder, in diesem Zusammenhange eine neue Bedeutung. Der Farbstoff ist zu verdünnt, um mit den gewöhnlichen photometrischen Methoden nachgewiesen zu werden, denn nur im sehr verdünnten Zustande kommen seine farbenanpassenden Eigenschaften zum Ausdruck[1]).

§ 44. Zusammenfassung der Ergebnisse. Die in den vorigen Abschnitten mitgeteilten ersten Versuche zur quantitativen Erkenntnis der gerichteten Wirkungen der linear polarisierten Strahlung in Cyaninkollodiumschichten haben zu folgenden Ergebnissen geführt, auf deren theoretische Diskussion in einer folgenden Mitteilung eingegangen werden soll.

1. Die schon von Lasareff für die Ausbleichung aufgefundene Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck gilt in demselben Maße für die gerichteten Wirkungen der linear polarisierten Strahlung. Da die gerichteten Wirkungen in einer direkten Beziehung zu einer vektoriellen Eigenschaft, der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors, stehen, müssen sie mit den allerersten Vorgängen bei der Absorption der Strahlung in engster Beziehung stehen. Man kann also daraus schließen, daß schon für die Tatsache der Strahlungsabsorption die Gegenwart von Sauerstoff von besonderer Bedeutung ist.

[1]) Die Durchführung dieser Auffassung ist an anderer Stelle beabsichtigt.



Nach der Erregung wirkt der Luftsauerstoff noch in einer Dunkelreaktion weiter, durch welche die gerichteten Effekte teilweise vernichtet werden.

2. Die dauernden gerichteten Wirkungen, welche sich in dem Dichroismus ausdrücken, verlaufen sowohl qualitativ als auch quantitativ anders als die Ausbleichung des Farbstoffes. Während diese bis zum vollständigen Verschwinden der Farbe einsinnig fortschreitet, durchläuft der Dichroismus ein Maximum. Sein Absolutwert ist immer sehr viel kleiner als die Extinktionsveränderung.

Hierdurch unterscheidet sich die Erscheinung wesentlich von der analogen bei den Photochloridschichten, weil bei diesen die Extinktion und der Dichroismus sich qualitativ und quantitativ in gleichartiger Weise verändern.

3. Die gesamte von der Farbstoffkollodiumschicht absorbierte Lichtmenge ist nicht in erster Linie maßgebend für den zeitlichen Verlauf der photochemischen und gerichteten Wirkungen. Die Empfindlichkeit einer frischen, noch unerregten Schicht ist im Beginn der Erregung am größten und nimmt dann durch die Belichtung selbst rapide ab, so daß die Ausnutzung der absorbierten Lichtmenge immer geringer wird.

Die Anfangswerte der Veränderung der Ausbleichung und des Dichroismus mit der Erregungszeit bei verschieden stark angefärbten frischen Schichten zeigen keine einfachen Beziehungen zur gesamten absorbierten Lichtmenge, dagegen eine zunehmende Lichtempfindlichkeit mit abnehmender Farbstoffdichte. So konnten die größten photochemischen Ausbeuten der absorbierten Lichtmenge in sehr verdünnten, praktisch farblosen Schichten beobachtet werden.

Diese Resultate zwingen zur Revision einiger Schlußfolgerungen, welche in der photochemischen Literatur aus den Messungen Lasareffs gezogen worden sind, bei denen unter bestimmten Versuchsbedingungen eine Proportionalität der Ausbleichgeschwindigkeit mit der von der Farbstoffschicht absorbierten Lichtmenge herauskam.

4. Es konnte durch die dichrometrischen Messungen eine spezifische Wirkung der verschiedenen Erregungsfarben auf die Farbstoffschicht nachgewiesen werden, welche in dem Sinne liegt, daß der Dichroismus sich im ersten Stadium des Versuches immer für dieselbe Farbe am schnellsten ändert, mit welcher die Schicht erregt war. Dies wurde als eine „dichrometrische" Farbenanpassung bezeichnet. Hierbei ergab sich ein quantitativer Unterschied in verschieden dunklen Farbstoffschichten, und zwar verschiebt sich die dichroitische Empfindlichkeit zugunsten der langwelligen Farben mit



abnehmender Farbstoffdichte und nach der kurzwelligen Seite des Spektrums in den dunkleren Schichten.

Für die allerersten Effekte bei beginnender Erregung verliert also die Eigenabsorption des Cyanins mit ihrem Maximum im Gelb vollkommen ihre Bedeutung. Erst nach einer gewissen Erregungszeit, die mit zunehmender Konzentration des Farbstoffes immer kürzer wird, wachsen die Effekte für das Gelb über die anderen Farben heraus.

Die ganzen Erscheinungen in den verschiedenen Erregungsfarben verlaufen so, als ob die Strahlung in den Farbstoffschichten auf zweierlei Art absorbiert wird. Über die selektive Absorption des Cyanins lagert sich eine andere schwächere, welche kein ausgesprochenes Absorptionsmaximum enthält, und welche, wie aus den allein wichtigen Anfangsmessungen hervorgeht, bestimmend für die Lichtempfindlichkeit des Systems ist. Daß dieser Anteil nicht etwa von Verunreinigungen des Farbstoffes herrührt, geht aus der Tatsache hervor, daß seine Wirksamkeit mit abnehmender Farbstoffdichte wächst.

5. Trotz der absoluten chemischen Verschiedenheit der Systeme, welche in den Photochlorid-Gelatineschichten und den Farbstoff-Kollodiumschichten vorliegen, verlaufen die allerersten Wirkungen der polarisierten Strahlung in beiden Fällen so weitgehend ähnlich, daß diesen Resultaten wahrscheinlich eine allgemeine Bedeutung zukommt.

§ 45. Einige Bemerkungen über den Mechanismus von Strahlungsumformungen. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung führen im Zusammenhang mit den früheren Resultaten zu einigen Schlußfolgerungen, auf welche schon in der Anmerkung zum § 30 der V. Mitteilung hingewiesen wurde. Die Tatsache, daß die gerichteten Effekte in den Farbstoff- und Photochloridschichten nicht nur an die Gegenwart der eigentlich lichtabsorbierenden Bestandteile Cyanin oder Silber, sondern notwendig auch an die Gegenwart anderer farbloser Stoffe, wie Nitrocellulose, Sauerstoff, Chlorsilber, Silberionen usw. gebunden ist, ist ein Anzeichen dafür, daß diese fremden Moleküle schon bei dem eigentlichen Absorptionsakt beteiligt sind. Denn nur in diesem kann die vektorielle Eigenschaft der Strahlung zum Ausdruck kommen.

Für die beschriebenen Effekte, welche gewissermaßen als Prototype für einen sehr großen Komplex von Lichtwirkungen gelten können, muß man also nicht von einem absorbierenden Stoffe sprechen, sondern von einem absorbierenden System.

Den Mechanismus der Strahlungsumformungen in einem solchen kann man sich nicht anders als durch Elektronen vermittelt vorstellen. Und zwar emittiert das eigentlich absorbierende Teilchen

auch unterhalb der Ionisierungsfrequenz der Strahlung Elektronen mit einer Energie, die durch die Frequenz quantenmäßig gegeben ist; aber nur, wenn die Elektronen von einem anderen Molekül oder einem anderen Teile des Elektronen abgebenden Moleküls, also von einem Elektronenfänger aufgenommen werden, findet eine wirkliche Strahlungsumformung statt. Im anderen Falle kehrt das Elektron wieder zum Muttermolekül zurück.

Diese allgemeine photoelektrische Auffassung für den primären bei einer Strahlungsumformung stattfindenden Vorgang ist nicht neu. Sie ist schon in verschiedener Form von Lenard, Stark, Winther, Bodenstein, Lasareff, Baur und anderen Forschern ausgesprochen worden. Als neu folgt aus den gerichteten Effekten der linear polarisierten Strahlung, daß die Elektronenfänger in bestimmter Weise zum elektrischen Vektor der erregenden Strahlung orientiert sein müssen, und aus den Farbenanpassungen und den charakteristischen Absorptionsverschiebungen, daß für jede Frequenz der Elektronenfänger sich in einer bestimmten Entfernung vom Elektronen abgebenden Teilchen befinden muß. In der folgenden Abhandlung soll gezeigt werden, daß diese speziellere Auffassung zu einer rein quantenmäßigen Behandlung optischer Probleme führen kann.

Leipzig, im Juni 1921.

Über eine optische Messung der Elektronenaffinität.

Von J. Franck.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. Mai 1921.)

Die Bohrsche Theorie hat gezeigt, daß die Grenzfrequenz der Absorptionsserie der Gase im einatomigen Zustand multipliziert mit h gleich der Abtrennungsarbeit eines Elektrons vom normalen Atom ist. Diese Beziehung hat sich so ausgezeichnet bestätigt, daß die Ionisierungsarbeit bei all den Atomsorten, bei denen diese Seriengrenze bekannt ist, nunmehr mit einer Genauigkeit sich berechnen läßt, die über die direkten Meßergebnisse weit hinausgeht. Wesentlich weniger günstig liegen die Verhältnisse für die Abtrennungsarbeit eines Elektrons von einem negativen Ion, d. h. für die Arbeit, die gegen die Elektronenaffinität zu leisten ist, um ein negatives Atomion in ein normales Atom und ein freies Elektron zu zerlegen. Direkte Messungen haben hier bisher nur das Resultat ergeben, daß diese Arbeit in Edelgasen und Metalldämpfen gleich Null ist[1]). Indirekte Schlüsse lassen sich aus der Kinetik der Elektronen, der Ionenbeweglichkeit[2]) und der Beeinflussung der Fluoreszenz von Gasen durch Zusätze[3]) ziehen, jedoch haben solche Untersuchungen nur die Reihenfolge ergeben, in denen man die Gase nach wachsender Elektronenaffinität anordnen kann. Meistens handelt es sich hierbei überdies um die Elektronenaffinität von Molekülen, und die Hoffnung, auf diese Weise experimentell weiterzukommen, ist nicht sehr groß. Kossel[4]) zeigte dann deutlich den fundamentalen Zusammenhang der Elektronenaffinität mit allen chemischen Reaktionen und dem Bau des periodischen Systems. Der Zustand der qualitativen Behandlung dieses Problems wurde zuerst verlassen, als es Born[5]) gelang, aus der Gittertheorie der Kristalle für einige Elemente die Elektronenaffinität zu berechnen. Die Genauigkeit dieser Rechnungen ist jedoch nicht sehr groß, wie Born und Gerlach in einer dieser Notiz folgenden Bemerkung weiter ausführen, und wie auch aus den an Born anschließenden Publikationen von Haber und Fajans hervorgeht. Um so wünschenswerter scheint es eine optische Methode zu besitzen, die die Elektronenaffinität der verschiedenen Elemente mit ähnlicher Genauigkeit fest-

1) J. Franck u. G. Hertz, Phys. ZS. **17**, 409, 1916.
2) J. Franck, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **9**, 235, 1912.
3) J. Franck u. R. W. Wood, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 78, 1911.
4) Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.
5) M. Born, Literatur siehe im folgenden Artikel.

legt, wie die Seriengrenze, die Ionisierungsspannung. Born und Fajans haben beide auf diese Hoffnung hingewiesen. Anscheinend ist jedoch bisher nicht genau durchüberlegt worden, was für eine spektrale Emission man bei der Addition eines Elektrons zu einem normalen Atom zu erwarten hat, obgleich das durch Analogiebetrachtungen zum Fall der normalen Wiedervereinigung nach den Bohrschen Prinzipien leicht übersichtlich scheint. Ein freies Elektron habe die Geschwindigkeit Null in bezug auf ein Atom. Dann ist dieser Zustand des Systems Atom-Elektron ein quantenmäßig zulässiger Anfangszustand. Von diesem Anfangszustand kann der Endzustand des normalen negativen Atomions direkt erreicht werden. Die Beziehung $W_a - W_e = h\nu$ gestattet dann, die Frequenz des hierbei ausgestrahlten Lichtes zu berechnen. Die Frage, ob Zwischenzustände zwischen dem beschriebenen Anfangs- und Endzustande vorkommen, kann offen gelassen werden. Wenn sie auftreten, so werden sie sich energetisch nur wenig vom Anfangszustande unterscheiden, da das Feld in der Umgebung des neutralen Atoms mit einer hohen Potenz der Entfernung abklingen muß. Daher genügt es, vorläufig nur den direkten Übergang in den Normalzustand des Atomions zu berücksichtigen, der durch die Zahl und den Quantenzustand der Valenzelektroden eindeutig bestimmt ist. Betrachten wir z. B. die Aufnahme eines Elektrons durch ein Chloratom, so wird man nach Kossel dem hinzukommenden achten Elektron den gleichen Quantenzustand geben müssen wie den Valenzelektronen des Siebenersystems. Nur dann darf man vom Entstehen eines edelgasähnlichen Achtersystems sprechen. Lassen wir daher die Möglichkeit des Umlaufs des achten Elektrons auf einer höheren Quantenbahn als vorläufig nicht wichtig in unserer Überlegung fort, so reduziert sich das Spektrum, das bei seiner Aufnahme ausgesandt wird, auf eine einzige Linie, die das ganze Seriensystem vertritt, das bei Wiedervereinigung eines Elektrons mit einem positiven Ion in Betracht zu ziehen ist. Diese Linie, deren Frequenz wir mit ν_0 bezeichnen wollen, entspricht aber nur dem Fall, bei dem ein Elektron, das im Außenraum die Geschwindigkeit Null hat, vom Atom aufgenommen wird. Wird dagegen ein Elektron eingefangen, das im Außenraum die Geschwindigkeit v besessen hat, so muß dabei die Emission einer Spektrallinie auftreten, deren Frequenz sich aus der Gleichung $h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2} mv^2$ berechnet. Da alle Werte von $\frac{1}{2} mv^2$ möglich sind, so erhalten wir als Spektrum der Elektronenaffinität ein kontinuierliches Spektrum mit einer scharfen Grenze nach langen Wellenlängen hin und allmählich abfallender Intensität auf der kurzwelligen Seite des Spektrums. Die erwartete Erscheinung

muß somit ganz analog sein dem kontinuierlichen Spektrum, das sich der Grenze der Absorptionsserie anschließt. Von dieser Überlegung ausgehend, haben wir die in der Literatur beschriebenen kontinuierlichen Gasspektren durchmustert und eigene Untersuchungen bei den Halogenen angefangen, da wir uns hier den größten Erfolg versprachen. Von den in der Literatur beschriebenen Spektren scheint uns nur das von J. Stark in Wasserstoff aufgefundene durch die Elektronenaffinität hervorgerufen zu sein. Da jedoch die scharfe Grenze, die im Ultraroten zu erwarten ist, bisher nicht experimentell festgestellt ist, so bedarf dieser Fall noch weiterer Klärung durch Versuche, die wir uns vorbehalten möchten. Ein Eingehen auf die theoretischen Schlüsse, die obige Behauptung rechtfertigen, erübrigt sich daher fürs erste. Während des Beginns eigener Untersuchungen über Halogene erschien nun eine schöne Arbeit von Steubing[1]) über die Emissionsspektren des Joddampfes, in der ein kontinuierliches Spektrum beschrieben wird, das genau unserer Erwartung entspricht.

Fig. 1.



Diese Arbeit gab die Veranlassung zur vorliegenden Publikation, ehe eigene Experimente vorlagen, besonders da eine freundliche briefliche Mitteilung des Herrn Steubing uns jeden Zweifel über die Richtigkeit unserer Deutung des Steubingschen Spektrums zu beheben scheint.

Das mit seiner Erlaubnis abgedruckte Spektrogramm ist erhalten durch Aufnahme der Lichtemission einer starken elektrischen Glimmentladung im Joddampf. Es zeigt bei längeren Wellenlängen das Bandenspektrum des Jods, dann getrennt durch einen Zwischenraum ein als äußerst stark beschriebenes kontinuierliches Spektrum, das bei $\lambda = 4800 \pm 15$ Å einen jähen Intensitätsabfall auf die Intensität Null zeigt. Besondere Versuche des Herrn Steubing zeigen, daß dieser Intensitätsabfall nicht durch photographische Effekte vorgetäuscht ist. Einige Linien des Jods fallen in den kontinuierlichen Teil hinein und es zeigt sich auch eine gewisse Struktur der Intensitätsverteilung. Wesentlich ist, daß das Spektrum auch bei großer Auflösung sich als kontinuierlich erwiesen hat.

[1]) W. Steubing, Ann. d. Phys. **64**, 673, 1921.

Die erste Frage, ob das Spektrum dem Jodmolekül oder dem Atom zuzuschreiben ist, beantwortet sich aus Steubings Versuchen über die Beeinflussung des Spektrums durch magnetische Felder und durch Steigerung der Temperatur. Beides schwächt das Bandenspektrum und verstärkt das kontinuierliche Spektrum. Die Deutung der magnetischen Beeinflussung soll binnen kurzem bei einer anderen Gelegenheit besprochen werden. Hier mag genügen, daß sie nach dort zu diskutierenden Versuchen von Franck und Grotrian in einer Dissoziation der Jodmoleküle besteht. Daß die angewandte Temperatursteigerung auf 450° C[1]) bei etwa $^1/_{10}$ mm Druck des Jods eine weitgehende Dissoziation hervorruft, geht aus Messungen Bodensteins eindeutig hervor. Somit ist das Spektrum dem Atom zuzuschreiben, während in Übereinstimmung mit den allgemeinen Vorstellungen das Bandenspektrum dem Molekül zukommt. Ebenfalls in Übereinstimmung mit dieser Vorstellung steht auch die von Steubing beobachtete Intensitätsverteilung der Spektren in den verschiedenen Teilen der Entladungsbahn. Wenn aber das kontinuierliche Spektrum dem Atom zukommt, so muß man sicher sein, daß es nicht identisch ist mit demjenigen, das sich der Grenze der Absorptionsserie oder auch einer höheren Serie anschließt. Das geht hervor aus einer einfachen Betrachtung des Spektrums und auch aus der Messung der Ionisierungsspannung des Jodatoms, die einen Wert von 8 Volt ergibt, so daß das hauptsächlich in Frage kommende kontinuierliche Spektrum erst bei Wellenlängen von etwa 1550 Ångström einsetzen kann. Somit bleibt nur die Deutung des Spektrums durch die Elektronenaffinität. Es bleibt noch zu erklären, warum von der Kante an kein völlig monotoner Abfall nach kurzen Wellenlängen hin erfolgt. Dieses Verhalten ist zu erwarten wegen der ungleichmäßigen Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten im Entladungsrohr, die durch die quantenhaften Energieverluste der stoßenden Elektronen hervorgerufen wird. Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen macht es auch verständlich, daß der Intensitätsabfall an der langwelligen Kante sich über einige Ångström-Einheiten erstreckt, da die Geschwindigkeit Null von freien Elektronen verhältnismäßig selten vorkommt, vielleicht wird eine genaue Untersuchung hier auch noch den Einfluß höherer Quantenzustände des negativen Atomions erkennen lassen.

---

[1]) Die Untersuchungen über den Einfluß der Temperatursteigerung sind von Herrn Steubing noch nicht publiziert, ich verdanke die Kenntnis und die Erlaubnis, das Resultat hier verwerten zu dürfen, einer freundlichen brieflichen Nachricht.

All diese Gründe sprechen dafür, daß das Steubingsche Spektrum des Joddampfes zur Berechnung der Elektronenaffinität herangezogen werden darf. Es ergibt sich aus $\lambda = 4800$ für die Elektronenaffinität der Wert von 2,57 Volt oder auf Kalorien umgerechnet 59,2 cal. Für Brom und Chlor scheinen die Verhältnisse ähnlich zu liegen, da sie ähnliche kontinuierliche Spektren bei kürzeren Wellenlängen zeigen. Bei Brom liegt nach einem Zitat Steubings (ZS. f. Phys. **1**, 426, 1920) aus Arbeiten von Eder und Valenta (die mir nicht zugänglich waren) die langwellige Grenze des kontinuierlichen Spektrums bei 4200 Å. Daraus würde sich die Elektronenaffinität des Broms zu 2,93 Volt bzw. 67,5 cal berechnen. Die Schlüsse, die man aus diesen Werten über die Bornsche Gittertheorie ziehen kann, werden von Born und Gerlach in der folgenden Arbeit diskutiert. Untersuchungen über Chlor, Brom und Wasserstoff, die wir nunmehr ausführen wollen, werden die Richtigkeit der entwickelten Vorstellung zu erweisen haben. Herrn Kollegen Steubing möchte ich bestens für seine freundlichen Auskünfte und die dadurch zuteil gewordene wertvolle Unterstützung danken.

Göttingen, Anfang Mai 1921.

Elektronenaffinität und Gittertheorie.

Von **M. Born** und **W. Gerlach.**

(Eingegangen am 21. Mai 1921).

§ 1. Die Elektronenaffinität des Jodatoms.

Herr Franck hat aus Aufnahmen des Jodspektrums von Herrn Steubing die Elektronenaffinität des J-Atoms zu

$$E_J = 59{,}2 \text{ kcal}$$

bestimmt (s. vorstehende Abhandlung). Mit Hilfe der elektrostatischen Gittertheorie wurde früher von M. Born[1]) und K. Fajans[2]) ein Wert von etwa 80 kcal gefunden. Die beträchtliche Differenz verlangt eine Stellungnahme.

Wir halten die Deutung der Steubingschen Messung durch Franck für sehr wahrscheinlich richtig. Dann müssen die theoretischen Werte der Gitterenergien falsch sein. Doch wäre es verfehlt, die Differenz von etwa 20 kcal in Prozenten der Elektronenaffinität auszudrücken; vielmehr muß man unter der Annahme, daß der Francksche Wert richtig ist, die Gitterenergie aus den empirischen Daten nach der Formel

$$U_{MeX} = Q_{MeX} + Z_{Me} + Z_X \tag{1}$$

berechnen und mit dem theoretischen Werte vergleichen. Dabei bedeutet Me ein Metallatom und X das Atom eines elektronegativen Elements; ferner ist

U_{MeX} die Gitterenergie des binären Salzes,
Q_{MeX} die Bildungswärme des Salzes aus den Elementen,
$Z_{MeX} = S_{Me} + J_{Me}$ die Zerlegungswärme des Metalls, wobei
S_{Me} die Sublimationswärme des Metalls,
J_{Me} die Ionisierungsarbeit des Metalls ist;
$Z_X = D_X - E_X$ die Zerlegungswärme des elektronegativen Atoms, wobei
D_X die Dissoziationswärme,
E_X die Elektronenaffinität ist.

Wir berechnen nun die Gitterenergie der Kristalle NaJ und KJ, für die alle Daten mit der nötigen Genauigkeit vorliegen[3]); sie

---

[1]) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 679, 1919. Durch Additionsfehler am Ende der Rechnung sind die Resultate um kleine Beträge fehlerhaft. Die von Fajans angegebenen Zahlen sind richtig.

[2]) K. Fajans, ebenda, **21**, 714, 1919.

[3]) Es ist das nur eine Umkehrung der alten Rechnung von Born und Fajans.

finden sich in den zitierten Abhandlungen. Nur für die Sublimationswärme des Na benutzen wir einen neuen, auf optischem Wege von den Herren Ladenburg und Minkowski bestimmten Wert, den uns diese in freundlicher Weise brieflich mitgeteilt haben [1]). Es ist in kcal:

$$S_{Na} = 26, \quad J_{Na} = 117, \quad \text{also} \quad Z_{Na} = 143,$$
$$S_K = 21, \quad J_K = 99, \quad Z_K = 120,$$

ferner

$$D_J = 18, \qquad E_J = 59 \quad \text{(nach Franck)},$$

also

$$Z_J = -41;$$

endlich

$$Q_{NaJ} = 76, \qquad Q_{KJ} = 87;$$

dabei sind als Ausgangsprodukte der Reaktion das feste Metall und J_2-Gas angenommen.

Dann liefert die Formel (1)

$$U_{NaJ} = 178 \qquad U_{KJ} = 166 \text{ (beob.)}.$$

Dagegen liefert die Gittertheorie, wenn man den abgerundeten Abstoßungsexponenten $n = 9$ benutzt, die Werte:

$$U_{NaJ} = 158, \qquad U_{KJ} = 144 \quad (n = 9).$$

Wenn man aber den Abstoßungsexponenten für jeden Kristall besonders ausrechnet, also die Formeln

$$n = 1 + 3{,}51 \,.\, 10^{-13} \frac{1}{\varkappa} \left(\frac{\mu_+ + \mu_-}{\varrho} \right)^{4/3},$$

$$U = 613 \cdot \frac{n-1}{n} \left(\frac{\varrho}{\mu_+ + \mu_-} \right)^{1/3}$$

benutzt, so erhält man die wenig abweichenden Werte:

$$U_{NaJ} = 155 \quad (n = 8{,}46), \qquad U_{KJ} = 144 \quad (n = 9{,}16).$$

Die theoretischen Werte sind also um rund 20 kcal oder 12 Proz. zu klein. An der Ungenauigkeit der Daten kann das nicht liegen, da diese nach der ungünstigsten Schätzung keinen größeren Fehler als etwa 7 bis 8 kcal bewirken kann. Wir kommen daher zu dem Schluß:

Wenn die Francksche Deutung der Steubingschen Messung zu Recht besteht, so gibt die elektrostatische Gittertheorie die Energie der binären Jodsalze nur mit einer Annäherung von etwa 12 Proz. wieder. Sie trifft also zwar die Hauptursache der chemischen Energie, bedarf aber zur exakten Darstellung derselben einer Verbesserung.

---

[1]) Dieser Wert $S_{Na} = 26{,}3$ ist durch thermische Messungen im Haberschen Institute in Dahlem bestätigt worden.

Überlegt man nun, welches die Schwäche der Theorie ist, so wird man zuerst an dem Ansatze für die Abstoßungskräfte zweifeln, für deren Potential ein Ausdruck der Form br^{-n} gebraucht wird. Hier werden feinere Betrachtungen einzusetzen haben [1]), bei denen die interessanten und wichtigen Sätze von Schottky [2]) eine Rolle spielen werden.

Wir können nun auch neues Material zur Elektronenaffinität der zweiwertigen Atome Schwefel und Sauerstoff beibringen. Herr Madelung hat uns in freundlicher Weise Messungsergebnisse seines Schülers Fuchs [3]) über die Kompressibilität einiger Kristalle von Schwefel- und Sauerstoffverbindungen mitgeteilt, mit deren Hilfe sich die Gitterenergie dieser Stoffe berechnen läßt. Wir teilen zunächst die Rechnungen mit.

§ 2. Die Elektronenaffinität des Schwefelatoms.

I. Die Elektronenaffinität des Schwefelatoms ist mit Hilfe des Zinkblendekristalls von M. Born und E. Bormann [4]) berechnet worden. Dabei wurde der Wert der Kompressibilität der Zinkblende zugrunde gelegt, der sich aus den Messungen der Biegungs- und Torsionsmoduln von W. Voigt [5]) ergeben hat; er beträgt [6]) (in CGS-Einheiten):

$$\varkappa = 1{,}44 \,.\, 10^{-12}.$$

Die direkte Messung von Fuchs hat ergeben:

$$\varkappa = 1{,}31 \,.\, 10^{-12}.$$

Berechnet man aus den gittertheoretischen Formeln den Abstoßungsexponenten

$$n = 1 + 8{,}00 \,.\, 10^{-14} \,.\, \frac{1}{\varkappa}\left(\frac{\mu_+ + \mu_-}{\varrho}\right)^{4/3}$$

und die Gitterenergie

$$U = 2690 \,.\, \frac{n-1}{n}\sqrt[3]{\frac{\varrho}{\mu_+ + \mu_-}},$$

---

[1]) Die von K. Fajans und K. F. Herzfeld (ZS. f. Phys. **2**, 326, 1920) vorgeschlagene Verfeinerung der Theorie kann nicht das Richtige treffen; denn danach werden die berechneten Werte der Gitterenergie noch kleiner ($U_{\mathrm{NaJ}} = 147$, $U_{\mathrm{KJ}} = 139$).

[2]) W. Schottky, Phys. ZS. **21**, 232, 1920.

[3]) R. Fuchs, Diss. Münster 1921; s. auch Madelung und Fuchs, Ann. d. Phys. (4) **65**, 289, 1921.

[4]) M. Born und E. Bormann, ZS. f. Phys. **1**, 250, 1920.

[5]) W. Voigt, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. in Göttingen, Math.-phys. Kl. 1918.

[6]) M. Born und E. Bormann, Ann. d. Phys. **62**, 218, 1920.

so findet man aus dem ersten Werte von $\varkappa$

$$n = 4{,}92, \qquad U_{ZnS} = 740 \text{ kcal},$$

aus dem zweiten

$$n = 5{,}32, \qquad U_{ZnS} = 753;$$

Wir hatten früher mit dem abgerundeten Werte

$$n = 5, \qquad U_{ZnS} = 745$$

gerechnet. Wir nehmen hier den aus der direkten Kompressibilitätsmessung folgenden Wert $U_{ZnS} = 753$ und benutzen statt des früher aus der Dampfdruckkurve extrapolierten Wertes für die Sublimationswärme des Zinks $S_{Zn} = 32$ das Mittel der von Greenwood[1]) und Sutherland[2]) angegebenen und mit Hilfe der Forcrandschen[3]) Formel aus dem Siedepunkt 1191° abs. berechneten Werte $S_{Zn} = 28{,}5$ bzw. 27,0 bzw. 26,9, Mittel: 27,5. Damit ergibt sich für die Zerlegungswärme des Schwefels

$$Z_S = S_S - E_S = 21,$$

während früher $Z_S = 9$ gefunden wurde. Bei der Berechnung der Sublimationswärme des Schwefels kann man die neuere Bestimmung von Budde[4]) für die Dissoziation des Schwefels

$$2\, S_{(\text{gasf.})} = S_{2(\text{gasf.})} + 103{,}6$$

benutzen und erhält dann $S_S = 66$. Für die Elektronenaffinität des Schwefelatoms folgt nun

$$E_S = 45,$$

während früher $E_S = 50$ erhalten wurde. Die Fehlerschätzung von rund 15 kcal bleibt auch für die neuen Werte bestehen.

II. Einen Weg, diese Zahl mit Hilfe eines anderen Kristalls exakt zu bestätigen, haben wir nicht gefunden; aber es ist wenigstens möglich, mit Hilfe des Kristalls Bleiglanz, PbS, durch Heranziehung einer sehr wahrscheinlichen Hypothese über die Ionisierungsenergie des Bleies eine Bestätigung der Größenordnung zu erhalten.

Bleiglanz hat dasselbe Gitter[5]) wie NaCl, nur sind die Ionen zweiwertig. Daher gelten die Formeln:

$$n = 1 + 8{,}78 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{1}{\varkappa} \left(\frac{\mu_+ + \mu_-}{\varrho}\right)^{4/3},$$

$$U = 2450 \, \frac{n-1}{n} \sqrt[3]{\frac{\varrho}{\mu_+ + \mu_-}}.$$

---

[1]) Greenwood, ZS. f. phys. Chem. **76**, 484, 1911.

[2]) Sutherland, Phil. Mag. (5) **46**, 345, 1898.

[3]) Forcrand, C. R. **132**, 879, 1901.

[4]) Budde, ZS. f. anorg. Chem. **78**, 169, 1912. Vgl. auch A. v. Weinberg, Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, 1519, 1920.

[5]) Vgl. etwa A. Johnsen, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **14**, 52, 1917.

Nach Fuchs ist

$$\varkappa = 1{,}95 \, . 10^{-12}.$$

Ferner sind die Atomgewichte

$$\text{Pb:} \quad \mu_+ = 207{,}1, \qquad \text{S:} \quad \mu_- = 32{,}1,$$

und die Dichte des Bleiglanzes

$$\varrho = 7{,}65.$$

Damit findet man

$$n = 5{,}43, \qquad U_{PbS} = 636.$$

Für die Sublimationswärme des Bleies erhalten wir aus der Forcrandschen Formel mit dem Siedepunkt 1823° abs.[1]) $S_{Pb} = 43{,}1$. Aus den Messungen des Dampfdrucks von Greenwood[2]) ergibt $S_{Pb} = 45{,}5$. Wir rechnen mit dem Mittel

$$S_{Pb} = 44 \pm 1.$$

Die Ablösearbeit des ersten Elektrons vom Bleiatom ist durch Messung der Ionisierungsspannung von Mohler, Foote und Strinson[3]) zu 7,93 Volt bestimmt worden, entsprechend einer (spektroskopisch noch nicht bekannten) Seriengrenze $1{,}5\,S = 64\,500$. Die Ablösearbeit des zweiten Elektrons ist leider aus keiner direkten Messung zu entnehmen; man gelangt aber zu einer Schätzung durch die Bemerkung von E. Fues[4]), daß in allen Fällen, in denen beide Ablösearbeiten bekannt sind, die des zweiten Elektrons nahezu doppelt so groß ist wie die des ersten. Das zeigt die folgende Tabelle:

	Mg	Ca	Zn	Sr	Cd
1,5 S	61 660	49 300	75 760	45 900	72 540
1,5 $\mathfrak{S}$	121 270	95 700	159 000	88 830	151 000
1,5 $\mathfrak{S}$/1,5 S	1,97	1,94	2,10	1,93	2,08

Man wird also nicht allzuweit fehl gehen, wenn man die gesamte Ionisierungsenergie für beide Elektronen gleich dem Dreifachen der Ablösearbeit des ersten Elektrons setzt[5]). Da diese bei Pb 7,93 Volt oder 183 kcal beträgt, so nehmen wir an, daß

$$J_{Pb} = 3 \times 183 = 549$$

---

[1]) Mittel aus v. Wartenberg 1580 ± 50° C (Landolt-Börnstein, 4. Aufl. 1912) und Greenwood 1525° (Constantes de Physique, 1913).

[2]) ZS. f. phys. Chem. **76**, 489, 1911.

[3]) F. S. Mohler, P. D. Foote und H. F. Strinson, Phys. Rev. (2) **14**, 534, 1920.

[4]) E. Fues, Ann. d. Phys. **63**, 1, 1920.

[5]) Dasselbe gilt übrigens auch für He. Franck und Knipping (Phys. ZS. **20**, 481, 1919) fanden für die Abtrennung des ersten Elektrons 25,4 Volt, für die beider zusammen 79,5 Volt, also etwa das Dreifache.

gesetzt werden darf, indem wir die Hypothese machen, daß die Konfiguration der beiden äußeren Elektronen bei Blei trotz dessen positiver Höchstvalenz 4 dieselbe ist wie bei den ausschließlich zweiwertigen Metallen.

Als Bildungswärme des Bleiglanzes aus den Elementen finden wir bei Landolt-Börnstein zwei Angaben; nach Thomsen beträgt sie 18,42, nach Berthelot 20,3. Wir nehmen das Mittel:

$$Q_{PbS} = 19 \pm 1.$$

Die Zerlegungsarbeit des Schwefels ergibt sich nun aus der Gleichung

$$Z_S = U_{PbS} - (U_{PbS} + S_{Pb} + J_{Pb})$$

zu

$$Z_S = 24 \pm (2 + \Delta U_{PbS} + \Delta J_{Pb})$$

in vollständiger Übereinstimmung mit dem aus der Zinkblende abgeleiteten Werte $Z_S = 21$. Mithin findet man für die Elektronenaffinität des Schwefelatoms aus beiden Kristallen denselben Wert von rund $E_S = 45$ kcal.

§ 3. Die Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms.

Diese Überlegungen, die sich beim Schwefel so gut bewährt haben, scheinen bei Sauerstoff zu versagen. Es gibt zwei Kristalle, bei denen sich die gleiche Rechnung, allerdings unter Heranziehung von unsicheren, aber nicht unwahrscheinlichen Annahmen, durchführen läßt, nämlich Periklas MgO und Calciumoxyd CaO; man findet unter allen Umständen einen viel zu großen Wert der Zerlegungswärme Z_O des Sauerstoffatoms und daraus keinen positiven Wert der Elektronenaffinität $E_O = D_O - Z_O$, wenn man für D_O im Bereiche des Zulässigen bleiben will.

I. Das Gitter von MgO soll nach mündlicher Mitteilung von Herrn Rinne dasselbe sein wie das von NaCl [1]). Nach Fuchs ist $\varkappa_{MgO} = 0{,}71 \cdot 10^{-12}\ (\pm 0{,}05)$. Aus $\mu_+ = 24{,}3$, $\mu_- = 16{,}0$, $\varrho = 3{,}60$ ergibt sich dann

$$n = 4{,}10, \qquad U_{MgO} = 828 \pm \Delta U_{MgO}.$$

Aus der Tabelle (S. 437) entnehmen wir die Ionisierungsarbeit $J_{Mg} = 516$ kcal. Die Bildungswärme ist nach Landolt-Börnstein

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Das MgO-Gitter ist inzwischen von W. Gerlach nach der Methode von Debye und Scherrer nachgeprüft worden mit dem Ergebnis, daß es genau das normale NaCl-Gitter ist. Diese Untersuchung, die sich auch auf mehrere andere Kristalle erstreckt, wird demnächst veröffentlicht werden. — S. auch R. W. G. Wyckhoff, Am. Journ. of Sc. **1**, 138, 1921.

$Q_{MgO} = 144 \pm 1$. Aus den Angaben über die Siedetemperatur von Mg schätzen wir mit Hilfe der Forcrandschen Formel $S_{Mg} = 50 \pm 10$. Dann erhalten wir nach der Gleichung

$$Z_O = U_{MgO} - Q_{MgO} - J_{Mg} - S_{Mg}$$

den Wert

$$Z_O = 118 + (\Delta U_{MgO} + 11).$$

Da die Unsicherheit von $\varkappa_{MgO}$ keinen größeren Fehler von U_{MgO} als ± 10 bewirken kann, so ist ΔU_{MgO} höchstens auf ± 20 zu veranschlagen, der Fehler von Z_O also auf höchstens ± 31.

II. Das CaO-Gitter ist von A. W. Hull[1]) untersucht worden; er hat festgestellt, daß die Ca-Atome, genau wie beim metallischen Ca, ein flächenzentriertes kubisches Gitter bilden. Doch ist das CaO-Gitter, wie uns Herr Johnsen in freundlicher Weise mitteilt, aus Gründen der mangelnden Isomorphie mit großer Wahrscheinlichkeit von dem MgO-Gitter verschieden. Zunächst rechnen wir versuchsweise mit demselben (NaCl-) Gitter. Die Kompressibilität ist nicht gemessen; wir schätzen sie aus den von Fuchs bestimmten Werten für die verwandten Körper ZnO ($0{,}77 \cdot 10^{-12}$) und MgO ($0{,}71 \cdot 10^{-12}$) auf $\varkappa_{CaO} = 0{,}75 \cdot 10^{-12}$ ($\pm 0{,}05$). Aus $\mu_+ = 40{,}1$, $\mu_- = 16{,}0$, $\varrho = 3{,}40$ ergibt sich

$$n = 5{,}93, \qquad U_{CaO} = 800 \pm \Delta U_{CaO}.$$

Aus der Tabelle (S. 437) folgt $J_{Ca} = 410$. Die Bildungswärme ist $Q_{CaO} = 149 \pm 4$.

Für die Sublimationswärme S_{Ca} haben wir keine direkten Angaben gefunden. Doch können wir sie mit ziemlicher Sicherheit aus der Gitterenergie des Flußspat CaF_2 berechnen nach der Formel

$$Z_{Ca} = U_{CaF_2} - Q_{CaF_2} - Z_F.$$

Hier ist nach E. Bormann[2]) $U_{CaF_2} = 612$, nach M. Born[3]) $Z_F = -26$, nach Landolt-Börnstein $Q_{CaF_2} = 215$. Daraus ergibt sich $S_{Ca} = 39 \pm 10$, ein an sich recht wahrscheinlicher Wert, bei dem auch die Schätzung des Fehlers wohl kaum zu unvorsichtig ist.

Nun ergibt sich aus der Formel

$$Z_O = U_{CaO} - Q_{CaO} - J_{Ca} - S_{Ca}$$

der Wert

$$Z_O = 202 + (\Delta U_{CaO} + 14),$$

der fast doppelt so groß ist wie der oben gefundene, ein Resultat, das wir auf die Annahme eines falschen Gitters schieben.

III. Daß der Wert der Gitterenergie $U_{CaO} = 800$ um 10 Proz. zu groß ist, kann man auch durch folgende Überlegung wahrscheinlich

[1]) A. W. Hull, Phys. Rev. **17**, 42, Januar 1921.
[2]) E. Bormann, ZS. f. Phys. **1**, 55, 1920.
[3]) M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 679, 1919.

machen. Die Lösungswärme des Salzes drückt sich durch die Gitterenergie und die Hydratationswärmen der beiden Ionen folgendermaßen aus:

$$L_{\mathrm{CaO}} = -U_{\mathrm{CaO}} + W_{\mathrm{Ca}} + W_O.$$

Ganz ebenso gilt

$$L_{\mathrm{MgO}} = -U_{\mathrm{MgO}} + W_{\mathrm{Mg}} + W_O.$$

Daraus folgt durch Subtraktion:

$$L_{\mathrm{CaO}} - L_{\mathrm{MgO}} = U_{\mathrm{MgO}} - U_{\mathrm{CaO}} + W_{\mathrm{Ca}} - W_{\mathrm{Mg}}.$$

Nun ist nach M. Born[1]) $W_{\mathrm{Ca}} = 344$; W_{Mg} berechnen wir aus dem Ionenradius r_i nach der Formel der eben zitierten Abhandlung ($z = 2$):

$$W_{\mathrm{Mg}} = \frac{6{,}56 \,.\, 10^{-6}}{r_i},$$

wobei wir zwischen Ionen- und Atomradius die Beziehung $r_a = 1{,}25\, r_i$ ansetzen, die sich aus der Tabelle der zitierten Abhandlung durch Mittelbildung ergibt. Nun ist für Mg $r_a = 1{,}76 \,.\, 10^{-8}$ cm, also $r_i = 1{,}41 \,.\, 10^{-8}$ cm, und $W_{\mathrm{Mg}} = 465$ kcal. Die Differenz der Lösungswärmen ist nicht bekannt; wir setzen

$$L_{\mathrm{MgO}} - L_{\mathrm{CaO}} = \Delta L.$$

Somit erhält man:

$$\begin{aligned} U_{\mathrm{CaO}} &= U_{\mathrm{MgO}} + W_{\mathrm{Ca}} - W_{\mathrm{Mg}} + \Delta L \\ &= 707 + \Delta L. \end{aligned}$$

Damit dieser Wert mit dem oben gefundenen $U_{\mathrm{CaO}} = 800$ übereinstimmt, müßte die Differenz der Lösungswärmen $\Delta L = 100$ sein, was uns sehr unwahrscheinlich scheint; wir glauben vielmehr, daß ΔL höchstens gleich 20 ist. Damit kämen wir auf $U_{\mathrm{CaO}} = 727$, und daraus würde $Z_O = 129$ folgen, was dem aus MgO gefundenen Werte $Z_O = 118$ sehr nahe liegt.

IV. Zur Berechnung der Dissoziationswärme des Sauerstoffs haben uns die Herren J. Franck und W. Grotrian in freundlicher Weise eine Überlegung mitgeteilt, die an die photochemische Ozonisierung anknüpft. Dabei wird folgende Vorstellung zugrunde gelegt: Ein Energiequant $h\nu$ führt die O_2-Molekel in einen reaktionsfähigen Zustand O_2' über. O_2' reagiert mit O_2 zu $O_3 + O$; dabei wird die in O_2' aufgespeicherte Energie $h\nu$ entweder gerade verbraucht, oder es bleibt ein Energieüberschuß, der als positive Wärmetönung W frei wird. Sodann folgen die Reaktionen

$$\begin{aligned} 2\,O &= O_2 - 2\,D_O, \\ 3\,O_2 &= 2\,O_3 - 61{,}4 \text{ (nach Berthelot).} \end{aligned}$$

---

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. 1, 45, 1920.

Aus diesen Prozessen setzt sich folgender stöchiometrisch geschlossener Kreisprozeß zusammen:

$$\begin{array}{ccc} 4\,O_2 & \xrightarrow{-\,2\,h\nu} & \begin{matrix} 2\,O_2' \\ 2\,O_2 \end{matrix} \\ \uparrow\, 61{,}4 & & \downarrow\, 2\,W \\ \begin{matrix} 2\,O_3 \\ O_2 \end{matrix} & \xleftarrow[2\,D_O]{} & \begin{matrix} 2\,O_3 \\ 2\,O \end{matrix} \end{array}$$

Daraus liest man ab:

$$-\,2\,h\nu + 2\,W + 2\,D_O + 61{,}4 = 0,$$

also

$$D_O = h\nu - 30{,}7 - W.$$

Nun ist die längste Wellenlänge, die noch Ozon bildet [1]), $\lambda = 253\ \mu\mu$; dieser entspricht eine Energie $h\nu$ pro Mol von 112 kcal. Mithin wird

$$D_O = 81 - W.$$

Somit erhalten wir als obere Grenze der Dissoziationswärme des Sauerstoffs pro Atom 81 kcal, und es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Wert wirklich erreicht wird ($W = 0$), weil vermutlich alle Lichtenergie zur Ozonisierung ohne Erwärmung verbraucht wird.

V. Mit $Z_O =$ etwa 110 und dem Höchstwerte $D_O = 81$ bekommt man keine positive Elektronenaffinität ($E_O = D_O - Z_O$) des Sauerstoffatoms.

Damit eine solche vorhanden ist, müßte die Gitterenergie der Kristalle MgO und CaO tatsächlich um etwa 10 Proz. kleiner sein, als die einfache elektrostatische Theorie mit dem Abstoßungsglied br^{-n} ergibt. Bei den Jodsalzen war es, die Richtigkeit des Franckschen Wertes der Elektronenaffinität des Jodatoms vorausgesetzt, gerade umgekehrt; die theoretische Gitterenergie war zu klein.

Alle diese Überlegungen machen es wahrscheinlich, daß die Gittertheorie einer Ausgestaltung bedarf, um die Tatsachen richtig wiederzugeben. Bei dem rudimentären Zustande der benötigten thermischen und optischen Daten scheint es aber verfrüht, bestimmte Aussagen über die Art der Verbesserungen zu machen; nur eine Behauptung stellen wir auf: Die anziehende Kraft in den extrem polaren Verbindungen ist elektrostatischer Natur. Das Wesen der Abstoßungskraft ist noch wenig erforscht und wird durch ein Potenzgesetz für die potentielle Energie von der Form br^{-n} nur angenähert dargestellt.

Göttingen und Frankfurt a. M., den 13. Mai 1921.

---

[1]) E. Warburg, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss., Math.-phys. Kl. 1914, S. 872.



Register für Band 1 bis 5.

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

FÜNFTER BAND
ERSTES HEFT
MIT 26 TEXTFIGUREN UND EINER TAFEL
(AUSGEGEBEN AM 10. MAI 1921)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRAUNSCHWEIG
UND
JULIUS SPRINGER
BERLIN

1921

Die

Zeitschrift für Physik

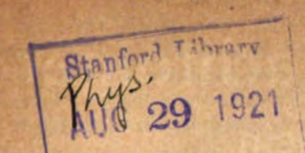
erscheint in zwanglosen Heften, deren sechs zu einem Bande vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt ℳ 80,—. Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W. 9, Linkstr. 23/24 zu beziehen.

Die Verfasser erhalten bis 50 Sonderabdrucke ihrer Abhandlungen kostenfrei, weitere gegen Berechnung.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.**

---

5. Band. # Inhalt. **1. Heft.**



ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

FÜNFTER BAND
FÜNFTES UND SECHSTES HEFT
MIT 35 TEXTFIGUREN
(AUSGEGEBEN AM 25. JULI 1921)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRAUNSCHWEIG
UND
JULIUS SPRINGER
BERLIN

1921

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint in zwanglosen Heften, deren sechs zu einem Bande vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt ℳ 80,—. Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W. 9, Linkstr. 23/24 zu beziehen. Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft haben Anspruch auf einen Vorzugspreis bei unmittelbarem Bezuge vom Verlage.

Die Verfasser erhalten bis 50 Sonderabdrucke ihrer Abhandlungen kostenfrei, weitere gegen Berechnung.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.**

5. Band.

Inhalt.

5. u. 6. Heft.

(Fortsetzung auf der 3. Umschlagseite.)

☞ Diesem Hefte ist ein Prospekt, betr. XVI. Ferienkurs für wissenschaftliche Mikroskopie vom 12. bis 17. September 1921, beigegeben.



